



Nanomatériaux pour applications thermoélectriques

Thi Thanh Xuan Vo

► To cite this version:

Thi Thanh Xuan Vo. Nanomatériaux pour applications thermoélectriques. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2015. Français. NNT : 2015PA112165 . tel-01228226

HAL Id: tel-01228226

<https://theses.hal.science/tel-01228226>

Submitted on 12 Nov 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 470 :
CHIMIE DE PARIS SUD

Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay

THÈSE DE DOCTORAT

CHIMIE

par

Thi Thanh Xuan VO

Nanomatériaux pour applications thermoélectriques

Date de soutenance : 17/09/2015

Composition du jury :

Présidente du jury :
Directeur de thèse :

Pascale FOURY
Nita DRAGOE

Professeur (Université Paris Sud)
Professeur (Université Paris Sud)

Rapporteurs :

Oana CARP
Samuel GEORGES
Gwenale CORBEL
Quoc Nghi PHAM

Professeur (ICP - Roumaine)
Maître de conférences, HDR (U. de Grenoble)
Chargé de recherche CNRS (Université du Maine)
Maître de conférences (Université Paris Sud)

Examineurs :

Remerciements

J'adresse d'abord mes remerciements tout particuliers à M. Prof. Nita Dragoë, directeur de thèse. Je te remercie pour ton encadrement et tes conseils avisés pendant ma thèse.

Un grand merci à Quoc-Nghi Pham, co-directeur de thèse, même si officiellement tu ne présentes pas dans ce titre, qui m'a encadré pendant quatre années de thèse. Nghi merci de m'avoir suivi et aidé tout au long de ma thèse.

J'adresse mes remerciements à Mme. Prof. Pascale Foury d'avoir accepté d'être le président du jury de ma thèse, ainsi que Mme. Oana Carp et M. Dr. Samuel Georges pour avoir accepté d'être rapporteurs. Je remercie également M. Gwenale Corbel pour sa participation au jury.

Je remercie les permanents et non-permanents du SP2M (avant-LEMHE) pour votre gentillesse et vos encouragements. Un grand merci à Patrick qui m'a aidé pour les clichés MEB et les analyses DRX. Je voudrais remercier Diana pour son aide et son encadrement de XPS. Je voudrais remercier Céline pour son aide de Laser Flash. J'également remercie David qui m'a aidé pour les mesures de chaleur spécifique et d'effet Hall.

Je remercie également Benjamin de Thiais pour son aide au SPS. Merci à Ha pour les mesures MET et surface spécifique.

Je voudrais remercier ma petite famille. Merci Phong d'être toi, d'avoir redonné confiance en moi, de m'avoir aidé et écouté pendant quatre années de thèse. Je remercie ma fille Ngoc Linh pour ta présence, ton « calme » et ta « gentillesse » pendant la rédaction de mon manuscrit.

Je remercie énormément toute ma famille pour leur confiance, leur soutien tout au long de mes études.

Résumé

Les nano-composés de type $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,03$) ont été étudiés en vue de leurs propriétés thermoélectriques. Une méthode de co-précipitation a été utilisée pour synthétiser des nano-poudres ayant une taille des grains moyenne d'environ 3 nm. L'étude structurale et microstructurale a suggéré une limite de solubilité pour le Ta de $0,008 \leq x < 0,010$. Ces nano-poudres ont été ensuite densifiées par Spark Plasma Sintering, avec des compacités atteignant $\sim 95\%$. Le dopage en Ta a permis une amélioration des propriétés thermoélectriques du SnO_2 et, en accord avec la limite de solubilité, une valeur maximale du facteur de mérite de $4,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ a été observée pour l'échantillon $x = 0,008$. De plus, nous avons démontré qu'une diminution de la taille des grains permettait d'améliorer le coefficient Seebeck, de diminuer la conductivité thermique, mais conduisait à une diminution de la conductivité électrique. La stabilité des oxydes, notamment à l'échelle nanométrique, est remise en question par des caractérisations physico-chimiques. Partant de ces matériaux à base de SnO_2 , un nano-composite (ZnO-SnO_2) a été étudié. Le composé $\text{Zn}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0,03$) a été préparé par la méthode de Pechini et caractérisé en comparant avec d'autres matériaux à base de ZnO. Un premier test de nano-composite M30 (30% en masse $\text{Sn}_{0,996}\text{Ta}_{0,004}\text{O}_2$ et 70% en masse $\text{Zn}_{0,997}\text{Gd}_{0,003}\text{O}$) a été mené. Le résultat obtenu a montré qu'une concentration de nano-inclusion $\text{Sn}_{0,996}\text{Ta}_{0,004}\text{O}_2$ de 30 % ne permettait pas d'améliorer les propriétés thermoélectriques du nano-composite M30, par rapport aux matériaux de départ.

Summary

The nano-compound $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.03$) was studied with a view to their thermoelectric properties. A method of co-precipitation was used to synthesize nano-powders having an average grain size of about 3 nm. The structural and microstructural study suggested a solid solubility limit of $0.008 \leq x < 0.010$. These nano-powders were then densified by Spark Plasma Sintering, with density reaching $\sim 95\%$. The doping of Ta improved the thermoelectric properties, and in good agreement with the solubility limit, a maximum value of the factor of merit of $4.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ was observed for the sample $x = 0.008$. The stability of oxides, particularly at the nanoscale, is questioned by physicochemical characterizations. From these SnO_2 -based materials, a nano-composite (ZnO-SnO_2) was studied. The compound $\text{Zn}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.03$) was prepared by the method of Pechini and characterized by comparing with other ZnO-based materials. A first test of nano-composite M30 (30 wt% $\text{Sn}_{0.996}\text{Ta}_{0.004}\text{O}_2$ and 70 wt% $\text{Zn}_{0.997}\text{Gd}_{0.003}\text{O}$) was conducted. The result showed that a concentration of 30% nano-inclusion $\text{Sn}_{0.996}\text{Ta}_{0.004}\text{O}_2$ did not allow to improve the thermoelectric properties of nano-composite M30, compared to the starting materials.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1. Généralités sur la thermoélectricité	5
1.1. Effets thermoélectriques	6
1.1.1. Effet Seebeck	6
1.1.2. Effet Peltier	7
1.1.3. Effet Thomson	7
1.2. Applications thermoélectriques	8
1.2.1. Période 1920-1970	8
1.2.2. Période 1970-2000	9
1.2.3. Période 2000-maintenant	10
1.3. Conversion d'énergie et facteur de mérite	11
1.3.1. Conversion d'énergie	11
1.3.2. Facteurs contrôlant ZT	15
1.3.2.1. Coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique	15
1.3.2.2. Résistivité électrique	16
1.3.2.3. Conductivité thermique	17
1.4. Critères de sélection des matériaux thermoélectriques	19
1.5. Matériaux thermoélectriques	20
1.5.1. Matériaux conventionnels	20
1.5.2. Nouveaux matériaux thermoélectriques récents	23
1.5.2.1. Nouveaux matériaux massifs et concept phonon-verre électron-crystal	23
1.5.2.2. Nanomatériaux	29
1.6. Oxydes à base de SnO_2	31
1.6.1. Applications du dioxyde d'étain	32
1.6.2. Propriétés physicochimiques	32
1.6.2.1. Structure cristalline	32
1.6.2.2. Structure électronique	33
1.6.3. Monocristaux et couches minces	34
1.6.3.1. Monocristaux	34

1.6.3.2. Couches minces.....	35
1.6.4. SnO ₂ polycristallin.....	36
1.6.4.1. Méthodes de synthèse.....	36
1.6.4.2. Propriétés thermoélectriques	42
Chapitre 2. Techniques expérimentales.....	47
2.1. Synthèse des oxydes à base SnO ₂ par co-précipitation.....	48
2.2. Caractérisation structurale/microstructurale	50
2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	50
2.2.2. Microscopie électronique	51
2.2.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB + EDX)	51
2.2.2.2. Microscopie électronique en transmission (MET)	53
2.3. Spectrométrie photo-électronique X (XPS).....	54
2.4. Surface spécifique (S _{BET}).....	55
2.5. Mise en forme des échantillons	56
2.5.1. Densification des poudres par Spark Plasma Sintering (SPS).....	56
2.5.2. Préparation des échantillons pour les caractérisations	57
2.6. Caractérisation des propriétés thermoélectriques	57
2.6.1. Coefficient Seebeck et résistivité électrique.....	57
2.6.2. Effet Hall	59
2.6.3. Conductivité thermique	61
2.6.3.1. Chaleur spécifique.....	62
2.6.3.2. Diffusivité thermique	63
Chapitre 3. Etude structurale, microstructurale et propriétés thermoélectriques de Sn _{1-x} Ta _x O ₂	65
3.1. Solubilité de solution solide.....	66
3.1.1. Structure cristalline et microstructure	66
3.1.1.1. Nano-poudres Sn _{1-x} Ta _x O ₂	66
3.1.1.2. Echantillons densifiés Sn _{1-x} Ta _x O ₂ par SPS	68
3.1.2. Analyse de la teneur de Ta	73
3.1.2.1. Analyse chimique.....	73
3.1.2.2. Analyse EDX.....	74
3.1.3. Limite de solubilité solide	76
3.2. Etude de la surface des échantillons par XPS :.....	78
3.2.1. Spectre général	78

3.2.2.	Etat d'oxydation de Sn	79
3.2.3.	Evolution de concentration de Ta	81
3.2.4.	Spectre C1s	83
3.2.5.	Spectre O1s	85
3.2.6.	Etude des lacunes d'oxygène par spectre de bande de valence	86
3.3.	Propriétés thermoélectriques	86
3.3.1.	Concentration et mobilité des porteurs de charge	88
3.3.2.	Etude préliminaire de la stabilité envers l'environnement	89
3.3.3.	Coefficient Seebeck et résistivité électrique à basse température	92
3.3.4.	Propriétés thermoélectriques et ZT à haute température	94
3.3.4.1.	Coefficient Seebeck et résistivité électrique	94
3.3.4.2.	Facteur de puissance	97
3.3.4.3.	Conductivité thermique et facteur de mérite	98
Chapitre 4.	Effet de la nano-structuration sur les propriétés thermoélectriques	103
4.1.	Optimisation des conditions de frittage SPS	104
4.2.	Influence de la taille des grains : part 1 avec des compacités différentes	109
4.2.1.	Coefficient Seebeck et résistivité électrique à basse température	109
4.2.2.	Propriétés thermoélectriques à haute température	113
4.2.2.1.	Coefficient Seebeck et résistivité électrique	114
4.2.2.2.	Diffusivité thermique	117
4.3.	Influence de la taille des grains : part 2 pour une même compacité	119
Chapitre 5.	Nano-composites ZnO - SnO ₂	123
5.1.	Introduction sur ZnO	126
5.2.	Synthèse et caractérisation de Zn _{1-x} Gd _x O	128
5.2.1.	Synthèse de ZnO dopé Gd par méthode sol-gel Péchini	128
5.2.2.	Etude structurale et microstructurale	130
5.2.3.	Propriétés thermoélectriques	134
5.3.	Nanocomposite ZnO - nano-inclusion SnO ₂	137
Conclusions générales et perspectives		143
Bibliographie		147

Introduction générale

L'émission de polluants, le réchauffement climatique et la demande d'énergie en croissance rapide sont de plus en plus des questions problématiques pour la société. Les combustibles fossiles, tels que le pétrole, le gaz naturel et le charbon, fournissent actuellement la plupart des besoins énergétiques du monde, et dans les 20 prochaines années, la consommation mondiale d'énergie par an est estimée à augmenter de plus de 50%. Il est donc nécessaire d'envisager des sources d'énergie renouvelables, telles que la biomasse, l'hydroélectricité, l'éolienne ou l'énergie solaire. Aujourd'hui, la recherche se concentre sur le développement des matériaux fonctionnels et des technologies innovants, permettant la conversion directe de : (i) la lumière du soleil en énergie électrique, en utilisant des cellules photovoltaïques, (ii) l'énergie chimique en énergie électrique, à l'aide des piles à combustible, ou (iii) la chaleur en énergie électrique en utilisant des générateurs thermoélectriques. L'intérêt de la thermoélectricité est de fournir une conversion directe chaleur \leftrightarrow électricité, sans appoint auxiliaire (mécanique, électrique, chimique,...). En plus, la chaleur perdue des véhicules et des procédés industriels offre une grande source d'énergie, égale à environ 70% de l'énergie primaire totale, mais il est difficile de la récupérer parce que ses sources sont petites et très dispersées. Jusqu'à présent, le système de génération thermoélectrique est un moyen de faisabilité pour surmonter ces problèmes, en convertissant la chaleur perdue directement en énergie électrique, sans production de déchets nocifs pour l'environnement.

Les générateurs thermoélectriques sont des dispositifs d'état solide, avec aucun carburant liquide, sans production de déchets nocifs pour l'environnement, et pas de pièces mobiles. De plus, ils sont silencieux, fiables et facilement extensibles pour un usage domestique, ainsi que les applications industrielles. Toutefois, la plupart des matériaux thermoélectriques prometteurs fonctionnent dans des conditions limitées et/ou ils ne sont pas stables à des températures élevées, dans des atmosphères oxydantes, et/ou ils contiennent des éléments toxiques comme l'antimoine et le plomb. En plus, malgré leur utilisation déjà dans certains générateurs électriques (voitures BMW, Honda...), ces matériaux thermoélectriques possèdent un rendement pas très élevé. Afin d'améliorer

encore l'efficacité thermoélectrique, les deux principales approches de recherche sont d'une part le développement de nouveaux matériaux et d'autre part le développement de matériaux de basses dimensionnalités (nanoparticules, nano-fils et super-réseau).

L'idée d'utiliser des matériaux oxydes thermoélectriques a été encouragée, grâce à la découverte des propriétés thermoélectriques prometteuses de l'oxyde de cobalt, $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$, par Terasaki et al. en 1997. Plusieurs travaux ont été ensuite menés sur d'autres oxydes très intéressants, tel que ZnO ... Et les matériaux oxydes sont particulièrement prometteurs pour les applications de thermoélectricité, en raison de leur atoxicité et leur stabilité, même à des températures élevées, dans l'air. Cependant, la conductivité thermique généralement élevée de ces matériaux cause souvent une faible performance. Par conséquent, l'approche basée sur la nanostructuration est motivée par une forte diminution de la conductivité thermique, sans modification importante du coefficient Seebeck.

Les travaux présentés dans cette thèse s'inscrivent dans cette deuxième approche de recherche et concernent l'étude des oxydes à base de SnO_2 . L'oxyde d'étain est un semi-conducteur de type n avec une large bande interdite de 3,6 eV. L'intérêt des composés avec une énergie de bande interdite supérieure à 3.6 eV réside dans la transparence en visible de ces composés. D'autre part, cette énergie de la bande interdite est suffisamment grande pour ne pas permettre une activation des porteurs à haute température, processus qui diminue fortement le coefficient de Seebeck. SnO_2 présente une seule phase stable à pression atmosphérique, appelée cassitérite et adopte une maille quadratique de type rutile.

L'étude effectuée et présentée dans ce manuscrit porte sur la synthèse et sur l'étude des propriétés physiques et chimiques de la série : $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$. Ainsi, l'étude de l'influence de la taille des grains et de l'atmosphère sur les propriétés thermoélectriques est effectuée. Nous voulions aussi élargir la recherche, en basant sur des résultats obtenus pour SnO_2 , envers les nano-composites, par exemple, le système ZnO-SnO_2 . Le choix de ZnO en matrice a été naturellement décidé, car notre groupe travaille sur ces composés depuis quelques années et c'est un des meilleurs matériaux oxydes thermoélectriques reportés à ce jour.

Ce manuscrit de thèse est organisé en cinq chapitres :

Le chapitre 1 sera consacré à des rappels des trois effets de thermoélectricité et une revue de très nombreuses applications des matériaux thermoélectriques. Après les principes de base de la conversion d'énergie, nous introduirons le facteur de mérite et les principaux paramètres à contrôler pour obtenir un rendement de conversion élevé. Ainsi, ce chapitre présentera une brève description des matériaux thermoélectriques, ainsi que les nouvelles voies de recherche pour augmenter leurs performances thermoélectriques. Dans la dernière partie de ce chapitre, les propriétés générales de SnO_2 et les méthodes de synthèse seront résumées.

Le chapitre 2 décrira la méthode de synthèse de co-précipitation, ce qui permettra d'obtenir des composés avec une taille moyenne des grains de quelques nanomètres. La méthode du frittage de Spark Plasma Sintering sera présentée. Les techniques de caractérisations utilisées pour des nano-poudres et des échantillons densifiés seront détaillées.

Le chapitre 3 présentera l'étude de la structure cristalline des composés $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$, de la taille des grains de nano-poudres et des échantillons densifiés, ainsi que la limite de solubilité de ce composé. Par la suite, l'influence de dopage et de l'atmosphère sur les propriétés thermoélectriques des composés seront présentées. Nous étudierons la stabilité de ces matériaux oxydes à l'échelle nanométrique.

Le chapitre 4 se reportera sur l'optimisation des conditions de frittage SPS, afin de conserver le caractère nanométrique des poudres de départ. Ensuite, l'influence de la taille des grains et de la compacité sur les propriétés thermoélectriques à basse et à haute température sera présentée. Dans la première partie, les échantillons avec des tailles de 6 nm à 37 nm seront étudiés. Ensuite, l'influence de la taille sera étudiée lorsque la compacité fixée.

Le chapitre 5 présentera un autre système, le nano-composite ZnO-SnO_2 . Dans un premier temps, une revue des propriétés de ZnO sera reportée. Par la suite, la méthode de synthèse du composé $\text{Zn}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}$ sera présentée, ainsi que la limite de solubilité et l'influence de dopage sur les propriétés thermoélectriques à basse température. L'étude des propriétés thermoélectriques du nano-composite (ZnO-SnO_2) sera reportée.

.

Chapitre 1. Généralités sur la thermoélectricité

Les matériaux thermoélectriques permettent la conversion directe de la chaleur en électricité ou l'inverse. Les différentes manifestations de l'effet thermoélectrique, telles que l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson, ont été découvertes au XIX^e siècle. Ce chapitre donnera d'abord une introduction sur la thermoélectricité en termes d'effets thermoélectriques. Les applications thermoélectriques seront présentées dans la deuxième section. Le rendement de conversion d'énergie par l'effet thermoélectrique sera introduit dans la troisième section où nous présenterons le facteur de mérite qui permet d'estimer les performances des matériaux thermoélectriques. La section suivante présentera l'optimisation des matériaux thermoélectriques. Ensuite, la cinquième partie de ce chapitre introduira les matériaux conventionnels et les nouvelles stratégies qui ont été abordées récemment. Enfin, les propriétés physicochimiques, thermoélectriques et les méthodes de synthèse des matériaux à base de SnO₂ seront revues.

1.1. Effets thermoélectriques

1.1.1. Effet Seebeck

Le principe de la génération thermoélectrique à partir de différentes sources de chaleur est basé sur l'effet Seebeck découvert par Thomas-Johann Seebeck en 1821 [1][2]. L'apparition d'une différence de potentiel électrique le long d'un matériau soumis à un gradient de température est connue comme l'effet Seebeck. Dans un matériau thermoélectrique qui est exposé à une différence de température ΔT , les porteurs de charge diffusent du côté chaud vers le côté froid. Ce flux des porteurs de charge crée un gradient de potentiel. Par conséquent, la tension dV induite dépend de la différence de température entre le côté chaud et le côté froid ainsi que des propriétés intrinsèques du matériau à travers un coefficient S , selon la formule (*Eq 1.1*) :

$$S = -\frac{dV}{dT} \quad \text{Eq.1.1}$$

où $dT = T_c - T_f$ et T_c et T_f sont les températures du côté chaud et du côté froid, respectivement, S est un coefficient intrinsèque (coefficient Seebeck) du matériau, également appelé pouvoir thermoélectrique.

En supposant que le coefficient Seebeck reste constant pour une faible variation de température, la formule 1.1 peut être simplifiée à :

$$\Delta V = S \cdot \Delta T \quad \text{Eq.1.2}$$

Dans un matériau semi-conducteur de type n (voir annexe), les porteurs de charge sont des électrons, donc des charges négatives vont migrer sur le côté froid. Par analogie, les charges positives, c'est-à-dire des trous, s'accumulent à l'extrémité froide dans un matériau semi-conducteur de type p. Le signe du coefficient Seebeck dépend du type des porteurs de charge dans le matériau : $S < 0$, les porteurs de charge sont les électrons, ou $S > 0$, les porteurs de charge sont les trous.

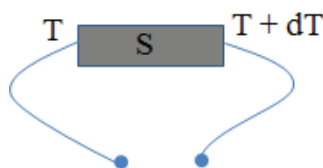


Figure 1.1. Schéma de principe de l'effet Seebeck

1.1.2. Effet Peltier

L'effet Peltier est un effet thermoélectrique découvert en 1834 par Jean-Charles Peltier [3]. Il décrit le phénomène de transfert de chaleur en présence d'un courant électrique à la jonction de deux matériaux différents. En effet, lorsqu'un courant électrique passe à travers la jonction reliant deux matériaux, on observe un dégagement de chaleur ou une absorption de chaleur selon le sens du courant. La quantité de chaleur Q dégagée à la jonction de deux matériaux A et B, par unité de temps, est proportionnelle au courant appliqué I , et donnée par l'équation 1.3 :

$$Q = \Pi_{AB} \cdot I \quad \text{Eq.1.3}$$

où Π_{AB} le coefficient Peltier relatif des matériaux A et B, qui est défini par la différence des coefficients absolus des deux matériaux :

$$\Pi_{AB} = |\Pi_A - \Pi_B| \quad \text{Eq.1.4}$$

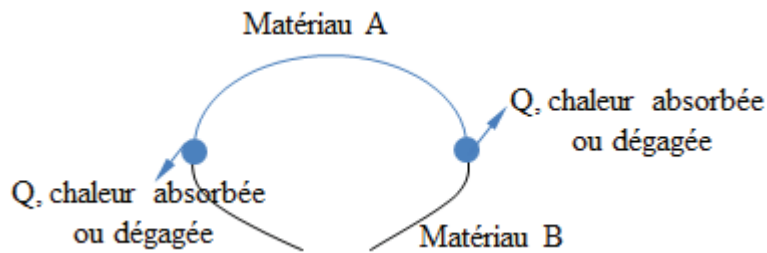


Figure 1.2. Schéma de principe de l'effet Peltier

1.1.3. Effet Thomson

Le troisième phénomène thermoélectrique, l'effet Thomson, décrit la génération ou l'absorption de la chaleur par l'application simultanée d'un courant I et un gradient de température ΔT à travers d'un matériau. Cet effet est découvert par le physicien William Thomson en 1851. Dans ce cas, il y a une quantité de chaleur Q absorbée ou dégagée par le matériau, qui est proportionnelle à la fois au courant appliqué et au gradient de température :

$$Q = -\beta_{th} \cdot I \cdot \Delta T \quad \text{Eq.1.5}$$

où β_{th} le coefficient Thomson.

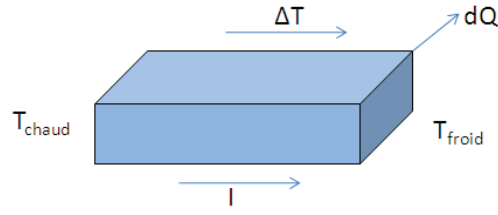


Figure 1.3. Schéma de principe de l'effet Thomson

Relation de Kelvin : W. Thomson (Lord Kelvin) a montré que les trois effets Seebeck, Peltier et Thomson étaient interdépendants. Ces trois coefficients sont liés par les relations suivantes :

$$\Pi = S.T \quad \text{Eq.1.6}$$

$$\frac{dS}{dT} = \frac{\beta_{th}}{T} \quad \text{Eq.1.7}$$

La relation 1.6 démontre la réversibilité entre l'effet Seebeck et l'effet Peltier, ce qui permet de déterminer le coefficient Peltier *via* le coefficient Seebeck. Le transfert de chaleur peut être déterminé à partir des mesures de tension et de température qui sont beaucoup plus simples à réaliser.

Les relations de Kelvin montrent que les trois effets Seebeck, Peltier et Thomson existent simultanément dans tout matériau lorsqu'il est soumis à une différence de température et un courant électrique.

1.2. Applications thermoélectriques

1.2.1. Période 1920-1970

Pendant et après les deux guerres mondiales, la thermoélectricité a été activement étudiée pour des applications, telles que le refroidissement, la production d'électricité à des fins militaires ainsi que des fins civiles [4]. Dans les années 50s, le rendement des générateurs avait atteint 5% et le refroidissement de la température ambiante en-dessous de 0°C a démontré que les matériaux thermoélectriques pouvaient être finalement utilisés. Par exemple des applications commerciales sont apparues comme les radios alimentées par des

modules thermoélectriques chauffées par une lampe à pétrole pour les régions lointaines ou le réfrigérateur utilisant les modules thermoélectriques à base de Bi_2Te_3 . L'intérêt de la recherche sur la thermoélectricité a augmenté. Cependant, à la fin des années 60s, le rythme des progrès a été ralenti en raison des valeurs faibles du facteur de mérite ZT (environ 1, voir section 5.1) et nombreux programmes de recherche ont été arrêtés.

1.2.2. Période 1970-2000

La fiabilité et la simplicité de la thermoélectricité sont des atouts permettant des applications intéressantes même s'il existe des procédés classiques plus efficaces d'un point de vue de conversion énergétique. Plusieurs types de dispositifs à base de modules thermoélectriques sont commercialisés pour différents domaines d'applications : par exemple : des petits réfrigérateurs ou les systèmes de refroidissement/ de chauffage de siège auto, systèmes de réfrigération de détecteurs CCD, etc.

Un exemple connu dans cette période est celui des générateurs thermoélectriques à radio-isotope RTG (*Radioisotope Thermoelectric Generator*) utilisés par de nombreuses sondes spatiales de la NASA [5][6]. Ces générateurs thermoélectriques peuvent fournir une puissance électrique de quelques centaines de watts en convertissant la chaleur produite par des sources radioactives comme le plutonium ^{238}Pu . Bien que les générateurs thermoélectriques aient de faibles rendements (inférieurs à 10%), les avantages tels que compacité, légèreté et longévité élevée ainsi que le manque de pièce en mouvement ils font un meilleur choix par rapport à d'autres systèmes comme les panneaux photovoltaïques. Le système RTG a un temps de demi-vie d'environ 87 ans et qui ne nécessite pas de source de lumière (sonde spatiales ou balises radio au cercle polaire).

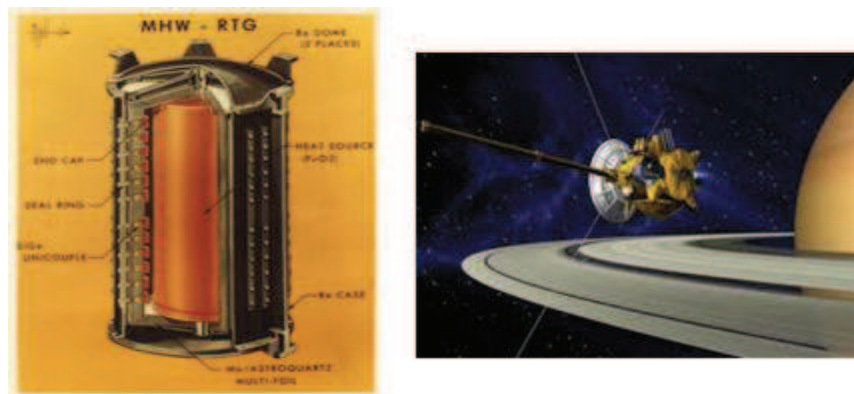


Figure 1.4. Générateur thermoélectrique pour des applications dans des nombreuses sondes spatiales de la NASA.

1.2.3. Période 2000-maintenant

Les découvertes scientifiques (nouveaux matériaux, nano-structuration...) ouvrent une nouvelle période pour des applications thermoélectriques. Un regain d'intérêt est venu récemment pour la production d'énergie électrique à partir des sources de chaleur perdue comme dans des procédés industriels ou des véhicules. En effet, près de 70% de l'énergie libérée par un moteur de voiture est perdue. A partir de la combustion, seulement environ 25% réellement sert au déplacement de la voiture ou aux accessoires (35% pour des moteurs diesel). La plupart de l'énergie est perdue sous forme de chaleur dans le système d'échappement ou le radiateur (Figure 1.5).



Figure 1.5. Division d'énergie typique dans des moteurs à combustion à essence

La chaleur perdue peut être récupérée pour alimenter des dispositifs électriques du véhicule à l'aide de générateur thermoélectrique (TEG-Thermoelectric Generator). Les premières recherches montrent que des puissances électriques de quelques centaines de watts jusqu'à quelques kilowatts peuvent être obtenues à partir de la chaleur émise par le gaz d'échappement des véhicules [5][7]. Ceci conduit à une amélioration de 5% à 10% du rendement d'un véhicule, ils ont donc beaucoup de potentiel. Plusieurs grands constructeurs d'automobiles (BMW, General Motors, ...) et laboratoires de recherche (Université de Michigan, Université de South Florida, Laboratoire Oak Ridge, ...) ont obtenus de grands succès dans ce domaine. Avec ces succès, BMW intègre dans la série 7 des générateurs thermoélectriques de plusieurs centaines de watts [5][7].

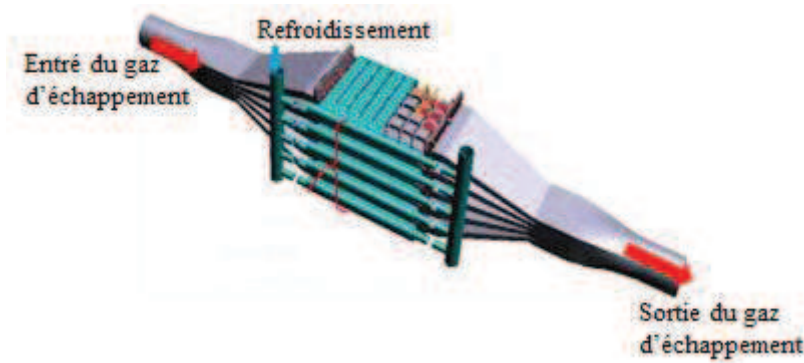


Figure 1.6. Schéma d'un générateur thermoélectrique intégré au système catalytique du véhicule [7].

1.3. Conversion d'énergie et facteur de mérite

1.3.1. Conversion d'énergie

Le réfrigérateur et le générateur thermoélectrique sont les deux types de dispositif thermoélectrique. Dans le cas des générateurs, l'effet Seebeck offre la possibilité de convertir la chaleur en énergie électrique et au contraire, dans le cas des réfrigérateurs, l'effet Peltier offre la possibilité de générer le froid en utilisant l'énergie électrique. Ces deux types de dispositif thermoélectrique sont définis par le sens de la conversion d'énergie, cette conversion est réalisée à l'aide des modules thermoélectriques. Ces modules, dans les deux cas, présentent une architecture similaire (Figure 1.7).



Figure 1.7. Schéma d'un module thermoélectrique

Un module thermoélectrique est composé des couples thermoélectriques, qui sont formées par deux matériaux semi-conducteurs, l'un de type p ($S > 0$) et l'autre de type n ($S < 0$). Les couples sont connectés en série électriquement et en parallèle thermiquement, ce qui permet d'augmenter simultanément la tension électrique et le courant électrique. La figure 1.8 présente un couple thermoélectrique élémentaire du générateur électrique et du réfrigérateur.

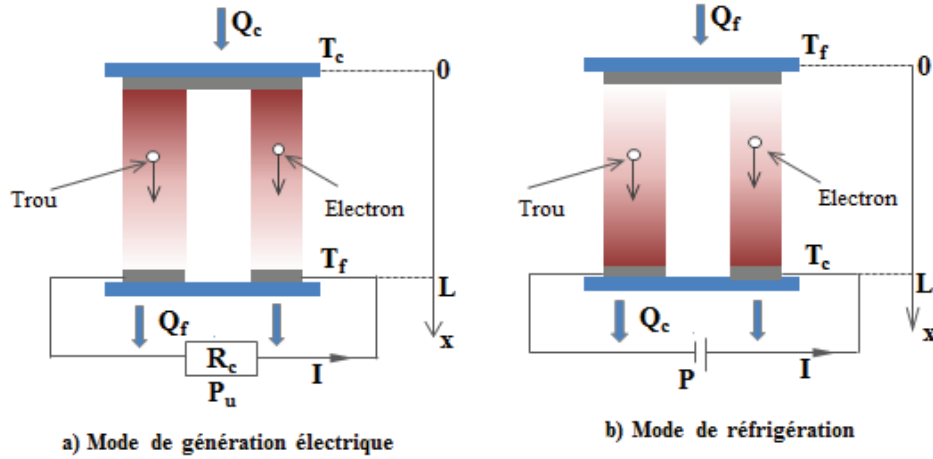


Figure 1.8. Schéma d'un couple p-n utilisé dans le générateur thermoélectrique (a) et le réfrigérateur thermoélectrique (b)

Générateur thermoélectrique : Lorsque l'on applique un gradient de température des deux côtés d'un couple thermoélectrique élémentaire, une tension électrique est créée et un courant électrique s'établit quand les matériaux n et p sont connectés à une charge extérieure pour fermer le circuit (Figure 1.8a).

Le rendement du générateur thermoélectrique est défini par le rapport de la puissance électrique (P) générée par le module thermoélectrique sur la puissance thermique (Q_c) cédée par la source chaude. En considérant que le coefficient Seebeck, la résistivité électrique et la conductivité thermique sont indépendants de la température, et si la résistance thermique de contact au niveau des côtés chaudes et froides est négligeable, le rendement de conversion (η) est défini par la relation [8][9] :

$$\eta = \frac{P}{Q_c} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \cdot \frac{\sqrt{1 + Z_{pn}T} - 1}{\sqrt{1 + Z_{pn}T + T_f/T_c}} \quad \text{Eq.1.8}$$

où $T = (T_c + T_f)/2$, T_c et T_f les températures du côté chaud et du côté froid, respectivement.

Z_{pn} , appelé le facteur de mérite du couple p-n, est déterminé par l'équation suivante :

$$Z_{pn} = \frac{(S_p - S_n)^2}{(\sqrt{\rho_p \kappa_p} + \sqrt{\rho_n \kappa_n})^2} \quad \text{Eq.1.9}$$

où S , ρ et κ le coefficient Seebeck, la résistivité électrique et la conductivité thermique du matériau (p ou n), respectivement.

L'équation 1.8 permet de déterminer le rendement de la conversion maximale en fonction de la température et le facteur de mérite. Comme tout moteur thermique, le générateur thermoélectrique est limité par l'efficacité Carnot, $\eta_c = (T_c - T_f)/T_c$. Pour maximiser η , un grand écart de température et un grand Z sont nécessaires.

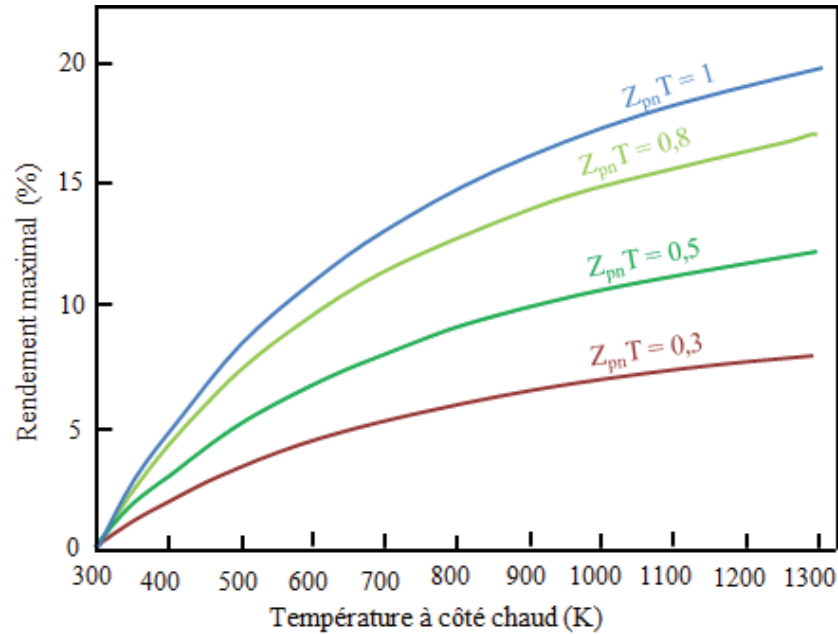


Figure 1.9. Rendement du générateur en fonction de la température de la jonction chaude et du facteur de mérite Z_{pn} (La température du côté froid est considéré comme égale à 300K) [13].

Si la température du côté froid est considérée égale à la température ambiante ($T_f = 300K$), le rendement du générateur thermoélectrique (l'équation 1.8) peut être calculé en fonction de la température de côté chaud, avec les différentes valeurs de $Z_{pn}T$ (Figure 1.9). Les meilleurs matériaux thermoélectriques commercialisés atteignent $Z_{pn}T \approx 1$. Il correspond à un rendement de conversion de 15% lors de l'application d'un gradient de température de 900K avec une température de côté froid de $T_c = 300K$. Cependant, dans des applications ce gradient est trop important et en général un rendement inférieur à 10% est possible. Les modules thermoélectriques commercialisés sont actuellement composés d'alliages, par exemple des alliages : $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$, qui fonctionnent à des températures inférieures à 450K [11]. A titre de comparaison avec une autre technologie d'énergie renouvelable, les cellules photovoltaïques présentent un rendement de conversion de 6% à 18% en fonction

des technologies appliquées [12]. Pour atteindre le rendement de conversion équivalent, les matériaux thermoélectriques doivent posséder des valeurs : $ZT = 0,3$ avec $\Delta T \approx 500K$ ($\eta_c = 6\%$) ou $ZT = 1,0$ avec $\Delta T \approx 900K$ ($\eta_c = 18\%$).

Réfrigérateur thermoélectrique : Dans le cas du réfrigérateur, on applique un courant électrique à partir d'une source extérieure. Par effet Peltier, le courant électrique dans le circuit établit un gradient de température entre les deux côtés du couple thermoélectrique élémentaire (Figure 1.8b). Si la perte de chaleur est considérée comme négligeable, le rendement du réfrigérateur thermoélectrique (ou le coefficient de performance-COP) est donné selon la relation suivante :

$$COP = \frac{Q_F}{P} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \cdot \frac{\sqrt{1 + Z_{pn}T} - T_c / T_f}{\sqrt{1 + Z_{pn}T} + 1} \quad \text{Eq.1.10}$$

où P la puissance électrique fournie au module thermoélectrique et Q_F la puissance thermique émise du côté froid.

$$COP_c = \frac{T_f}{T_c - T_f} \text{ le coefficient de performance Carnot.}$$

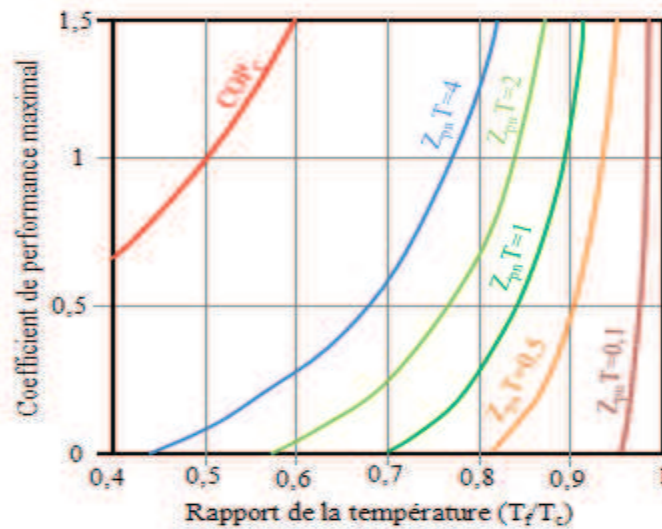


Figure 1.10. Coefficient de performance en fonction du rapport de la température à différentes valeurs de $Z_{pn}T$.

Selon l'équation 1.10, le coefficient de performance maximal d'un couple dépend des températures des deux côtés ainsi que du facteur de mérite $Z_{pn}T$. En outre, le coefficient de performance atteint celui d'une machine idéale (machine de Carnot) quand $Z_{pn}T \rightarrow \infty$.

1.3.2. Facteurs contrôlant ZT

Dans la section précédente, nous avons vu que pour optimiser le rendement de conversion maximal, le facteur de mérite doit être le plus élevé possible. Selon l'équation 1.9, le facteur de mérite $Z_{pn}T$ dépend des propriétés de transport des deux matériaux du couple thermoélectrique élémentaire. Cependant, ce n'est pas facile pour optimiser simultanément les deux matériaux. Dans la pratique, on s'intéresse uniquement à une seule branche (un seul matériau) du couple thermoélectrique élémentaire. Le facteur de mérite d'un seul matériau est:

$$ZT = \frac{S^2}{\rho \cdot \kappa} T \quad \text{Eq.1.11}$$

L'équation 1.11 montre qu'un bon matériau thermoélectrique doit posséder un grand coefficient Seebeck (S), une faible résistivité électrique (ρ) et une faible conductivité thermique (κ). Ces trois paramètres sont utilisés pour déterminer la qualité d'un matériau thermoélectrique.

1.3.2.1. Coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique

Le coefficient Seebeck peut être considéré comme la chaleur par un porteur de charge sur la température, ou plus simplement, c'est l'entropie par un porteur de charge, $S \approx C/q$, où C la chaleur spécifique, q la charge de transporteur [14]. Dans le cas d'un gaz classique, chaque particule a une énergie de $3/2(k_B T)$, où k_B est la constante de Boltzmann. Le coefficient Seebeck pour un gaz d'électrons est environ k_B/e , où e est la charge d'électron.

Pour les semi-conducteurs, un porteur de charge doit être excité pour passer une énergie de bande interdite (l'énergie de gap):

$$S \approx \frac{C_e}{q} \approx \left(\frac{k_B}{e} \right) \frac{E_g}{k_B T} \quad \text{Eq.1.12}$$

où E_g l'énergie de gap, e la charge élémentaire. La quantité, $k_B/e \approx 87 \mu\text{V/K}$, est une constante, qui représente le coefficient Seebeck d'un gaz d'électrons libres. Au vu de l'équation 1.12, les semi-conducteurs ont des valeurs du coefficient Seebeck plus élevée que $87 \mu\text{V/K}$ et le coefficient Seebeck dépend de l'énergie de gap.

1.3.2.2. Résistivité électrique

La résistivité électrique, $\rho = 1/\sigma$ (σ la conductivité électrique), est donnée par la relation suivante :

$$\rho = \frac{V}{I} = \frac{1}{n.e.\mu} \quad \text{Eq.1.13}$$

où n la concentration de porteurs de charge, e la charge élémentaire et μ la mobilité des porteurs de charge en $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

La mobilité peut varier en fonction de la charge élémentaire, la masse effective (m^*) et le temps de relaxation des porteurs de charges (τ) selon la relation suivante :

$$\mu = \frac{e.\tau}{m^*} \quad \text{Eq.1.14}$$

Les matériaux contenant des éléments ayant une électronégativité similaire présentent un temps de relaxation plus élevé, ce qui conduit à une diminution de la résistivité électrique [13]. La masse effective, m^* , dépend de la largeur de la bande d'énergie (voir l'annexe) [15]. Les bandes larges conduisent à une valeur de m^* plus faible, ce qui entraîne une mobilité plus élevée et une résistivité électrique plus faible en comparaison avec les bandes étroites.

Dans le cas des semi-conducteurs, les porteurs de charge doivent être excités thermiquement pour passer dans la bande de conduction:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_0} \exp\left(\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad \text{Eq.1.15}$$

Au vu des expressions 1.13 et 1.15, la résistivité électrique des semi-conducteurs peut être améliorée par deux voies, soit par le changement de l'énergie de bande interdite, soit par l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge.

1.3.2.3. Conductivité thermique

Dans un solide cristallin, le transfert de la chaleur peut être assuré par le mouvement des porteurs de charge et les vibrations du réseau (phonons), décrits comme la contribution électronique, κ_e et la contribution du réseau, κ_r [16]. La conductivité thermique totale est donc définie comme la somme de ces deux facteurs :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_r \quad \text{Eq.1.16}$$

La contribution électronique, κ_e , dépend de la concentration des porteurs de charge et est directement liée à la conductivité électrique ($\sigma=1/\rho$) selon la loi de Wiedemann-Franz (pour un métal):

$$\kappa_e = L \cdot \sigma \cdot T \quad \text{Eq.1.17}$$

où L est le facteur Lorentz. Pour un gaz d'électrons libres, L est une constante définie par la relation $L = \frac{1}{3} \left(\frac{\pi \cdot k_B}{e} \right)^2 = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ [15][17].

Les vibrations du réseau sont observées dans tous les solides cristallins à une température non-nulle. La contribution du réseau, en général, est indépendante de la concentration des porteurs de charge. La contribution du réseau domine le processus de conduction de la chaleur dans les isolants, alors qu'elle a une très faible contribution dans les métaux. La contribution du réseau correspond aux propagations des phonons dans les trois dimensions de l'espace, à travers le réseau cristallin, selon le modèle de Debye :

$$\kappa_r = \frac{1}{3} \cdot C_p \cdot v_s \cdot l_{ph} = \frac{1}{3} \cdot C_p \cdot v_s^2 \cdot \tau_{ph} \quad \text{Eq.1.18}$$

où C_p : la chaleur spécifique, v_s : la vitesse du son, l_{ph} et τ_{ph} : le libre parcours moyen et le temps de vie moyen des phonons. La contribution des phonons en fonction de la température dépend des interactions dominantes qui se produisent dans le réseau. A basse

température, le libre parcours moyen des phonons est limité par la taille des grains et la concentration des défauts. A haute température ($T \geq 300\text{K}$), la vitesse de son et la chaleur spécifique sont indépendantes de la température.

Le facteur de mérite d'un matériau dépend de sa structure électronique. La comparaison des propriétés thermoélectriques de métaux, semi-conducteurs et isolants à 300K est présentée sur la figure 1.11 et le tableau 1.1 [19]. Ils montrent que les matériaux isolants avec une grande énergie de bande interdite présentent un grand coefficient Seebeck, une faible conductivité thermique mais la résistivité électrique est trop élevée, en raison de la faible concentration des porteurs de charge. Les métaux sont de bons conducteurs électriques mais ils possèdent un faible coefficient Seebeck et une conductivité thermique élevée. Par conséquent, le facteur de mérite, ZT , peut être optimisé à la concentration des porteurs de charge entre 10^{17} à 10^{20} cm^{-3} , c'est le cas des semi-conducteurs ou des semi-métaux.

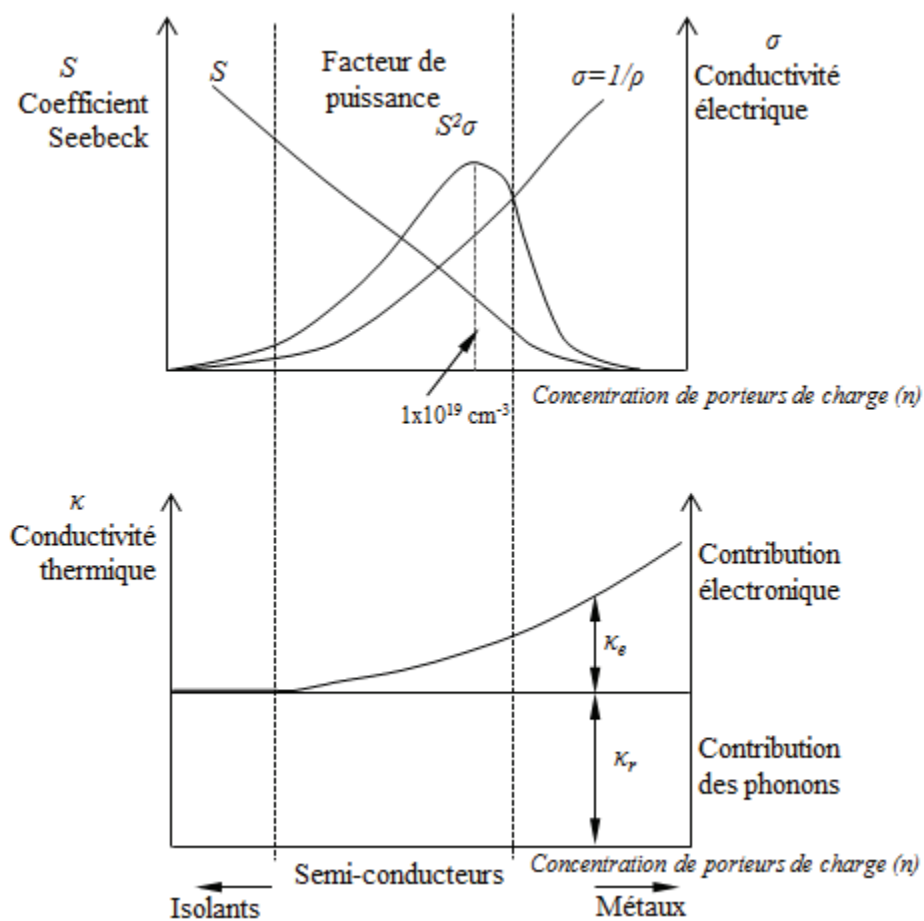


Figure 1.11. Influence de la concentration des porteurs de charge sur le coefficient Seebeck, la résistivité électrique et la conductivité thermique [12].

Propriétés	Métaux	Semi-conducteurs	Isolants
S ($\mu\text{V/K}$)	~ 5	~ 200	~ 1000
σ ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	$\sim 10^6$	$\sim 10^3$	$\sim 10^{-12}$
K ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	$\sim 8 \times 10^2$	~ 1	~ 2
Z (K^{-1})	$\sim 3 \times 10^{-6}$	$\sim 2 \times 10^{-3}$	$\sim 5 \times 10^{-17}$

Tableau 1.1. Comparaison des propriétés thermoélectriques des métaux, semi-conducteurs et isolants à 300K [19].

1.4. Critères de sélection des matériaux thermoélectriques

Une des stratégies pour l'amélioration du facteur de mérite, ZT , est de réduire la conductivité thermique de réseau en conservant les propriétés électroniques [20]. En remplaçant la conductivité thermique par l'équation 1.16 et en appliquant la loi de Wiedemann-Franz (l'équation 1.17), l'expression du facteur de mérite devient :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{LT\sigma + \kappa_r} T = \frac{S^2}{L} \cdot \frac{\kappa_e}{\kappa_e + \kappa_r} \quad \text{Eq.1.19}$$

Au vu de cette expression, le ZT peut être amélioré lorsque $\kappa_r/\kappa_e \ll 1$. Par conséquent, l'abaissement de la contribution des phonons est un défi majeur pour le développement de matériaux thermoélectriques à haute performance.

Différentes tendances générales sont actuellement appliquées pour réduire la contribution des phonons. Ces approches sont basées sur les mécanismes de diffusion des phonons qui ont lieu dans un solide [21] (voir l'équation 1.18) :

- Les matériaux composés d'éléments lourds, avec des masses atomiques élevées tels que Bi, Te, Pb, qui présentent les énergies des phonons faibles et des vitesses de son diminuées.
- La formation d'une solution solide des composés isomorphes conduit à des faibles contributions des phonons dans matériaux conventionnels, car elle augmente le désordre dans le réseau.
- Les structures cristallines complexes avec de nombreux atomes par maille élémentaire, permettent de réduire la chaleur spécifique. De même, les phonons

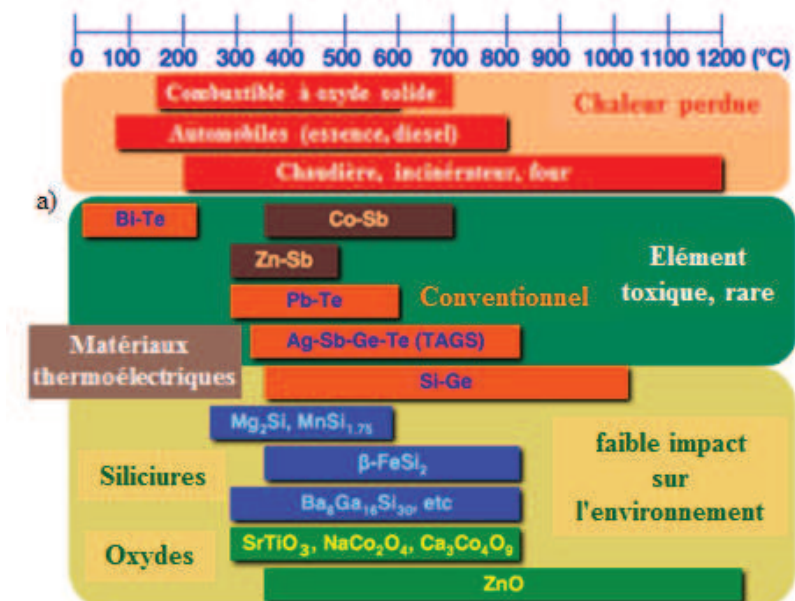
sont efficacement dispersés dans la maille élémentaire des structures en forme de cage, par exemple skutterudites ou clathrates... Le mouvement dans des cages conduit à une réduction de la contribution des phonons, ce qui conduit à une faible conductivité thermique.

- Les systèmes à faible dimension permettent de disperser les phonons aux interfaces et aux joints de grains. Le nano-structuration peut diminuer le libre parcours moyen des phonons lorsque la taille des grains est inférieure au libre parcours moyen, comme les nanoparticules, nano-fils ou super-réseaux [22].

1.5. Matériaux thermoélectriques

1.5.1. Matériaux conventionnels

Les matériaux thermoélectriques conventionnels sont basés sur des composés intermétalliques et alliages avec des liaisons covalentes (pour une grande mobilité des porteurs) et sont composés d'éléments lourds (pour une réduction de la contribution de phonons), tels que Bi, Te, Pb [23]. Ces matériaux peuvent être classés en fonction de la gamme de température optimale de fonctionnement. Des matériaux représentatifs sont Bi_2Te_3 à basse température ($< 200^\circ\text{C}$), les composés PbTe de 400 à 600°C et les composés TAGS (Tellure-Antimoine-Germanium-Argent) pour les températures 400 - 1000°C , comme montré sur la figure 1.12. Cependant, ces matériaux ne sont pas largement utilisés en raison de leurs propriétés comme instabilité à haute température dans l'air, un coût élevé et une toxicité élevée.



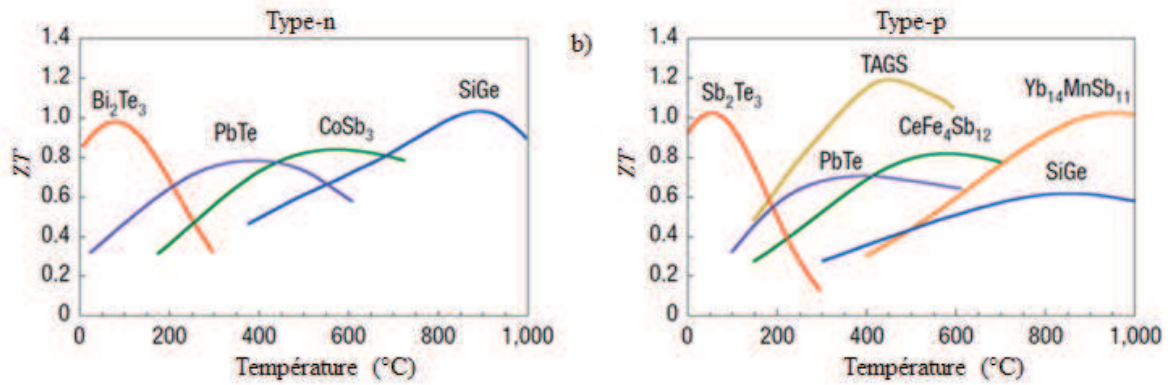


Figure 1.12. Température utilisée (a) et facteur de mérite de divers matériaux thermoélectriques (b) [24].

Les composés de Bi_2Te_3 sont de « bons » matériaux thermoélectriques au voisinage de la température ambiante, les alliages Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 ont été utilisés pour les applications thermoélectriques, telles que la réfrigération et génération d'électricité sous faible gradient de température [21][25]. Les alliages Bi_2Te_3 ont été découverts et développés depuis les années 50 [11][26][27][28]. En effet, le coefficient Seebeck de ces composés dépend de la composition chimique, c'est-à-dire qu'il est possible d'obtenir le coefficient Seebeck positif ou négatif par la modification de la stœchiométrie. Le composé Bi_2Te_3 avec 60 at.% de Te est de type p avec son meilleur coefficient Seebeck de $\sim 230 \mu\text{V/K}$. Par contre, lorsque la proportion de Te augmente, le coefficient Seebeck diminue vers zéro, puis devient négatif pour ~ 63 at.% de Te. Les valeurs maximales de ZT , à température ambiante, est de 0,75 pour le composé de type p et de 0,86 pour celui de type n [19]. Leurs propriétés thermoélectriques sont améliorées par formation d'une solution solide avec les composés Sb_2Te_3 et Bi_2Se_3 . Les composés les plus couramment étudiés de type p sont $(\text{Sb}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_2\text{Te}_3$, tandis que les composés de type n sont $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{0.2})_3$. Dans les deux cas, les valeurs de ZT maximales peuvent atteindre de 0,8 à 1,1 (Figure 1.12).

Pour la production d'électricité à température moyenne (450-900K), les matériaux à base de tellure sont généralement utilisés, comme PbTe , GeTe ou SnTe [15][27][29][30]. Les composés de PbTe sont parmi les premiers matériaux à être étudiés pour leur intérêt en thermoélectricité autour de 400°C . Les deux types de semi-conducteurs n et p sont disponibles, soit par un changement de la composition chimique par rapport à celle de la stœchiométrie PbTe [31], soit par le dopage avec Sn sur les sites Pb ou avec S, Se sur les sites Te [32][33]. De cette manière, la conductivité thermique est diminuée de $2,0 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$.

$^1.K^{-1}$ à $1,2 W.m^{-1}.K^{-1}$ pour les composés du type $(PbSn)Te$. La valeur maximale de ZT approche 1 pour le type n mais n'est que de 0,7 pour le type p. La diminution de la conductivité thermique des composés $Pb(TeSe)$ est moins importante que celle des composés $(PbSn)Te$, donc les composés $PbTe$ dopés à Sn ont été optimisés pour utiliser dans les applications thermoélectriques.

Dans la même gamme de température que $PbTe$, $AgSbTe_2$ est un bon matériau thermoélectrique en raison d'une conductivité thermique faible. Son mélange avec $GeTe$ conduit à la série appelée TAGS (Telluride-Antimony-Germanium-Silver) avec une valeur de ZT maximale supérieure à 1,2 [34]. Le TAGS-85 (85% $GeTe$) a été utilisé dans de nombreuses applications spatiales et terrestres.

Dans la gamme de température plus élevée ($>1000K$), les alliages $Si-Ge$ ont été développés et appliqués pour les nouveaux RTGs (Radioisotope Thermoelectric Generator). Le silicium et le germanium sont des semi-conducteurs qui présentent le facteur de puissance $S^2\sigma$ assez élevé, mais en raison de leur conductivité thermique élevée, leur facteur de mérite reste faible. Néanmoins, le facteur de mérite peut être augmenté par la réduction de la conductivité thermique grâce à la formation des solutions solides $Si_{1-x}Ge_x$. La conductivité thermique à température ambiante est $\sim 4,4 W.m^{-1}.K^{-1}$ pour les solutions solides de type p et n de $Si-Ge$ [35][36][37]. Ces valeurs sont nettement inférieures aux conductivités thermiques du Si ($150 W.m^{-1}.K^{-1}$) et du Ge ($63 W.m^{-1}.K^{-1}$) [38]. Le facteur de mérite ZT peut atteindre ~ 1 pour le composé $Si-Ge$ de type n [35][36].

Bien que les matériaux thermoélectriques sont développés et utilisés dans de nombreuses applications de génération d'électricité et de réfrigération, le rendement de conversion d'énergie reste encore faible (5-7%), dépassant rarement 1/8 du rendement Carnot. Cette valeur est encore faible en comparant à celle des réfrigérateurs domestiques ($\sim 30\%$) [39]. En outre, la potentialité d'application est limitée par le manque de durabilité, la toxicité (Pb) et le coût élevé (Ge , Ag), ce qui conduit à la nécessité de trouver des nouveaux matériaux avec une efficacité plus élevée.

Matériau	Type	T_{\max} (K)	σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	S ($\mu\text{V/K}$)	K ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$Z \times 10^{-3}$ (K^{-1})
$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$	n	250-350	10^3	-200	1,4	2,9
$\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$	p	250-350	$1,25 \times 10^3$	180	1,3	3,2
$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$	n	650-750	$3,3 \times 10^2$	-225	1,2	1,4
$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$	p	650-750	2×10^2	260	1,2	1,1
$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	n	~ 1150	$5,9 \times 10^2$	-235	3,6	0,9
$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	p	~ 1150	$4,8 \times 10^2$	230	4,5	0,6

Tableau 1.2. Propriétés thermoélectriques et gamme de température d'utilisation des matériaux thermoélectriques conventionnels [40].

1.5.2. Nouveaux matériaux thermoélectriques récents

Depuis 1995, deux approches de recherche sont menées pour améliorer le facteur de mérite ZT par la réduction de la conductivité thermique. D'une part, les nouveaux matériaux massifs basés sur le concept phonon-verre électron-cristal sont étudiés, avec un facteur de mérite, $ZT > 1$. D'autre part, les propriétés thermoélectriques de systèmes de faible dimension sont de grands intérêts tels que les nanoparticules, nano-fils ou super-réseaux. Ces deux approches seront présentées dans les sections suivantes.

1.5.2.1. Nouveaux matériaux massifs et concept phonon-verre électron-cristal

En 2001, Slack a décrit les caractéristiques physico-chimiques d'un bon matériau thermoélectrique [41]. Il a montré qu'un bon matériau devait être un semi-conducteur à bande interdite étroite avec une mobilité des porteurs de charge élevée. Mahan a également décrit les caractères de bons matériaux thermoélectriques [42][43], en accord avec Slack. Ce sont des semi-conducteurs ayant une bande interdite étroite ($E_g \approx 0,25$ eV à 300K) et la mobilité des porteurs de charge doit rester élevée ($\mu \approx 200$ cm²/Vs), tandis que la conductivité thermique de réseau doit être réduite au minimum. Ce concept, Phonons de Verre-Electrons de Cristal (PGEC- Phonon – Glass/ Electron-Cristal), explique qu'un bon matériau devrait avoir des propriétés électriques d'un matériau cristallin et les propriétés thermiques d'un amorphe. Parmi ces matériaux, on peut citer quelques familles, tels que

des skutterudites, des clathrates, des alliages Heussler, des chalcogenides complexes et des oxydes.

Les skutterudites incluent des composés binaires de composition MX_3 , où M est un métal de transition (Co, Rh, Ir) et X représente un atome du groupe V (P, As, Sb). La structure des skutterudites est cubique avec une structure formée par huit octaèdres MX_6 (Figure 1.13). Les octaèdres se lient et forment un espace, appelé « cavité », ou site vacant, au centre du cube. Ces cavités peuvent être « remplies » par des atomes lourds, ceux-ci, faiblement liés à la cavité, sont appelés des « rattlers ». De nombreux éléments différents ont été introduits dans les cavités de skutterudites, tels que des lanthanides, des actinides, des alcalins, des terres-rares ou les éléments de groupe IV [44][45][46]. Ces composés peuvent être représentés sous la forme $\square M_4X_{12}$, où \square représente une cavité. La présence des atomes faiblement liés dans les cavités entraîne des vibrations avec de fortes amplitudes et qui entraînent la dispersion efficace des phonons, ce qui conduit à la réduction de la conductivité thermique [44][45]. Parmi les composés de cette famille, le composé $CoSb_3$ et ses dérivés possèdent les cavités les plus grandes, ce qui conduit à la réduction de la conductivité thermique la plus forte et un intérêt particulier pour les applications thermoélectriques. Les résultats de Sales *et al.* [47] et de Fleurial *et al.* [48] montrent que les substitutions adéquates permettent de conserver le caractère semi-conducteur/semi-métallique. La valeur de ZT de $CoSb_3$ est améliorée par les dopants La, Fe ou Ce, Fe ($ZT \approx 0,4$ à 700K pour $CoSb_3$ et les valeurs de ZT sont supérieures à 1 pour $LaFe_3CoSb_3$ en type p et $CeFe_3CoSb_3$ en type n, respectivement). En outre, les études sur une faible concentration de remplissage montrent une réduction importante de la conductivité thermique. Un taux de substitution à 5% de La [49] ou Ce [50], par exemple, dans les cavités de $CoSb_3$ entraîne une diminution de la conductivité thermique de 50%. Dans certains cas, un facteur de puissance plus élevé a également été obtenu avec le remplissage partiel par rapport au remplissage total. L'objectif de cette approche est de réaliser une optimisation de concentration des porteurs de charge tout en réduisant la conductivité thermique, ce qui conduit à l'amélioration des propriétés thermoélectriques. Le facteur de mérite reporté est de 1,1 à 800K pour $Ba_{0,24}Co_4Sb_{12}$ [51] et de 1,2 à 800K pour $Ba_{0,3}Ni_{0,05}Co_{3,95}Sb_{12}$ [52].

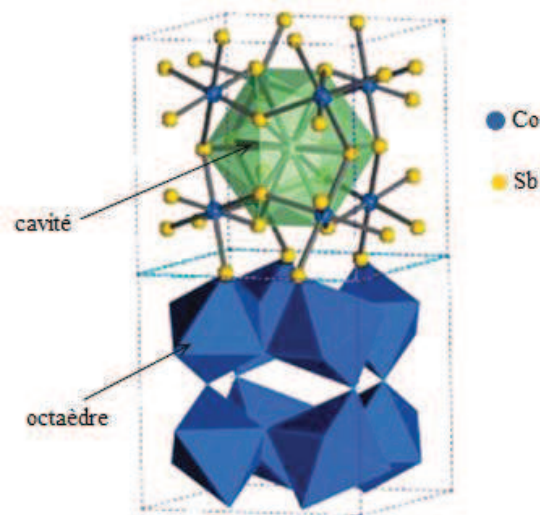


Figure 1.13. Matériaux thermoélectriques de structure complexe de skutterudite (CoSb_3) avec des grandes cages (polygones, au milieu en vert)

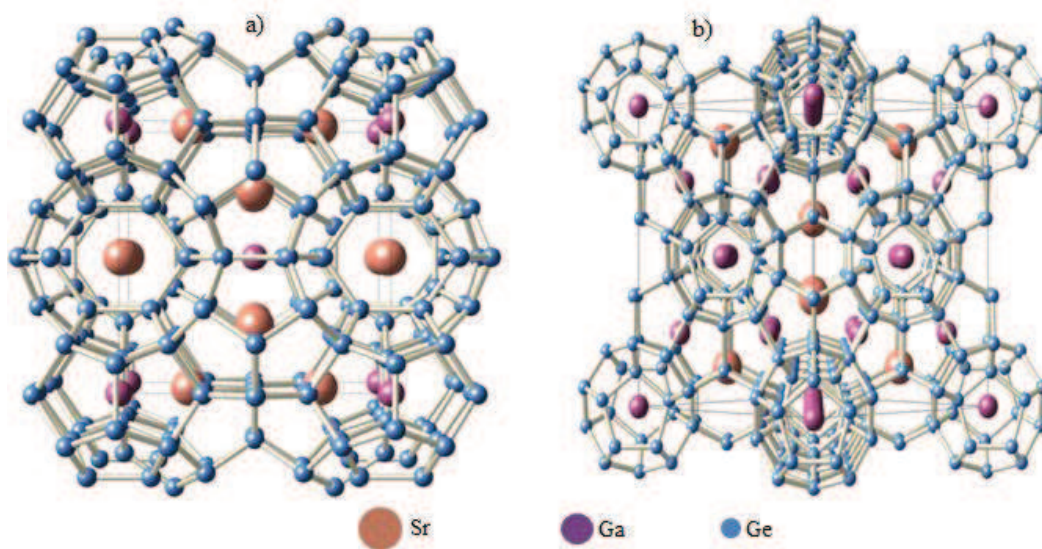


Figure 1.14. Matériaux thermoélectriques de structure complexe : (a) clathrate type I ($\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$) et (b) clathrate type II

Les clathrates sont des composés formés par remplissage des atomes (des terres-rares ou des alcalino-terreux) dans des cavités, qui sont formées par les atomes de Ga et Ge. Les deux principales structures des clathrates sont les types I ($\text{A}_x\text{M}_y\text{X}_{46-y}$) et II ($\text{A}_x\text{M}_y\text{X}_{136-y}$), où A est un métal des terres-rares, alcalino-terreux ou une cavité, X est un métalloïde (Si, Ge, Ga) (Figure 1.14). Les différences entre les types I et II viennent du nombre et de la taille de leurs cavités. L'effet de remplissage de ces cages est de diminuer la conductivité thermique à des valeurs aussi faibles que les verres ou la silice dans les types I [53]. Les

composés de la structure de type I sont les seuls matériaux ayant des valeurs de facteur de mérite $ZT \geq 1$ [54][55]. Pour les clathrates de type II, leur structure permet un remplissage partiel des cavités, en conséquence leurs propriétés électriques peuvent être ajustées selon le niveau de dopage [56]. Le taux de dopage variable permet les études sur la relation entre les atomes « invités » dans les cavités et leur effet sur les propriétés thermoélectriques.

Les semi-Heuslers font partie des matériaux les plus prometteurs pour des applications à haute température, en raison de la stabilité chimique et thermique. Leur formule chimique est XYZ, où X, Y et Z peuvent être choisis dans de nombreux groupes [57]. Les phases de semi-Heusler sont des semi-conducteurs lorsque le nombre d'électron de valence par unité de formule est de 8 (par exemple, LiMgP a une énergie de bande interdite de 2,4 eV) ou de 18 (TiNiSn a une énergie de bande interdite de 0,3 eV) [57][58][59][60]. Quelques semi-Heuslers sont semi-métalliques [58][61]. La faible énergie de bande interdite conduit à une grande masse effective, qui entraîne un facteur de puissance élevé [62]. Néanmoins, ces composés possèdent une valeur élevée de conductivité thermique. Les propriétés thermoélectriques de ces composés peuvent être modifiées indépendamment par les trois éléments, par exemple, dans TiNiSn, le dopage sur les sites de Sn augmente le nombre des porteurs de charge ce qui diminue la résistivité électrique, tandis que le dopage sur les sites de Ti et Ni conduit à la réduction de la conductivité thermique. Un ZT maximal de 0,7 à 700K est présenté par le composé de type n $Zr(Ni_{1-x}Pd)(Sn_{1-y}Sb)$ [63]. Plus récemment, Sakurada et Shutoh ont reporté un maximum de ZT proche de 1,4 à 700K avec le composé de type n $(Zr_{0.5}Hf_{0.5})_{0.5}Ti_{0.5}NiSn_{0.98}Sb_{0.02}$ [64]. Malgré les tentatives échouées [65] pour reproduire le résultat de Sakurada et Shutoh, leur rapport a généré un intérêt considérable pour les semi-Heuslers.

Récemment, plusieurs composés à base d'antimoine ayant de bonnes caractéristiques thermoélectriques ont été présentés, probablement dues à la propriété de Sb de diffuser les phonons de manière plus efficace qu'un ion plus léger de même configuration électronique [66][67]. Pour les applications à température moyenne, l'une des trois variétés de la phase Zn_4Sb_3 , la forme β , a montré des valeurs de ZT élevées [68]. La phase β - Zn_4Sb_3 cristallise dans un réseau rhomboédrique (Figure 1.15a) (dans le groupe d'espace R_{3C} , avec les paramètres de maille dans une maille hexagonale $a = 12,231\text{\AA}$ et $c = 12,428\text{\AA}$. La valeur maximale de ZT est de 1,4 à 673K [69] et ce composé est stable entre 263 et 673K. Néanmoins, β - Zn_4Sb_3 commence à se décomposer en ZnSb et Zn au-dessus de 673K. La

conductivité thermique de β - Zn_4Sb_3 est plutôt faible ($\sim 0,87 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 673K) pour un matériau de ZT élevée, par rapport de semi-Heuslers avec la conductivité thermique entre 3 et $5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Néanmoins, son comportement « phonon-verre » entraîne une basse conductivité thermique, $\sim 0,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 300K [66]. La faible conductivité thermique de β - Zn_4Sb_3 peut être encore réduite par le dopage sur les sites de Zn et Sb [66][70]. Le composé intermétallique de type p le plus approprié pour les applications à haute température est le $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$. La structure quadratique d' $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ est complexe et formée de diverses unités structurales (Figure 1.15b), la flexibilité pour accommoder divers éléments a conduit à l'obtention d'un ZT supérieur à 1 [71][72]. La caractéristique essentielle est d'avoir le maximum de ZT à plus hautes températures que les skutterudites et avec un ZT accru par rapport aux matériaux à basse de Si-Ge.

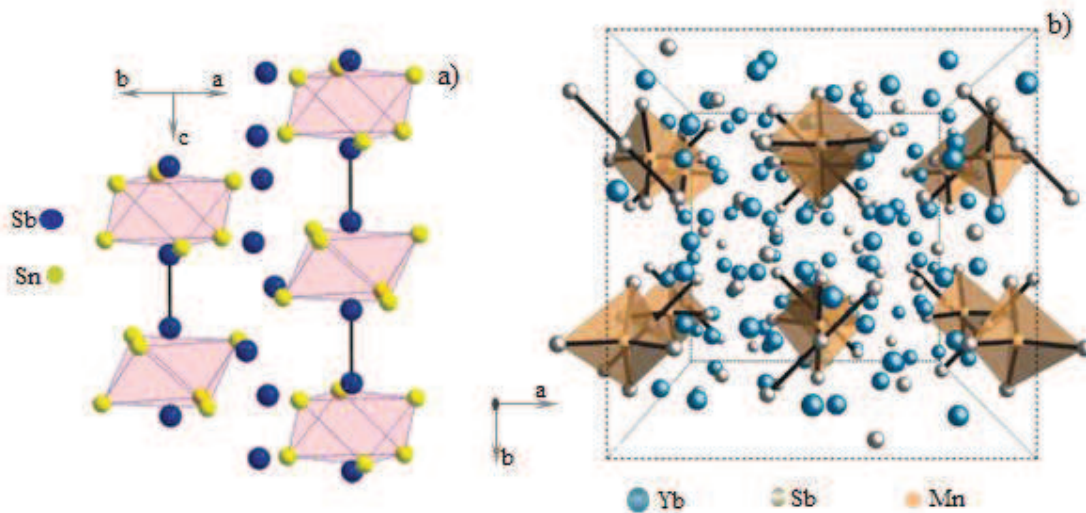


Figure 1.15. Structure de β - Zn_4Sb_3 (a) et $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ (b)

Les oxydes n'avaient pas été beaucoup étudiés pour les applications thermoélectriques avant 1997. La découverte des composés Na_xCoO_2 avec un coefficient Seebeck élevé a entraîné un gain d'intérêt dans la recherche de nouveaux oxydes thermoélectriques [73]. Les avantages principaux attendus des oxydes sont des éléments peu coûteux et on suppose leur stabilité chimique en atmosphère oxydante. Cependant certains oxydes montrent que leur stabilité et leurs propriétés de transport dépendent de la pression partielle d'oxygène [74]. Bien que certains oxydes possèdent un grand coefficient Seebeck ($S > 100 \mu\text{V/K}$), et une faible conductivité thermique ($\sim 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), leur performance sont actuellement limitées par des résistivités électriques plus élevées que celles des matériaux thermoélectriques cités ci-dessus. En 1997, I. Terasaki *et al.* ont montré que Na_xCoO_2

possédait un coefficient Seebeck relativement élevé ($S = 80 \mu\text{V/K}$) et une résistivité électrique faible ($\rho = 0,2 \text{ m}\Omega.\text{cm}$) à 300K. S et ρ augmentent légèrement quand la température augmente, conduisant à une amélioration du facteur de mérite avec $ZT \sim 1$ à 800K pour mieux cristaux [75]. Na_xCoO_2 a une structure en couches, dans laquelle la couche de CoO_2 (de type CdI_2) et la couche de Na sont alternativement empilées selon l'axe c (Figure 1.16). A partir des études sur les structures de Na_xCoO_2 , les meilleurs résultats obtenus sont les Na_xCoO_2 mono cristallins, qui possèdent une résistivité électrique plus faible. Cependant il faut préciser que ces composés ne sont pas stables à l'air et que le sodium a une forte mobilité qui empêche l'utilisation de ces matériaux pour la thermoélectricité. Pour les polycristaux, ZT est environ 0,4 à 800K [75]. Afin d'optimiser les propriétés thermoélectriques de cette famille d'oxyde, de nombreuses études ont été faites. D'autres composés en couches contenant du cobalt comme $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [76] et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ [77] présentent des résultats intéressants avec $ZT \sim 1$ à 1000K.

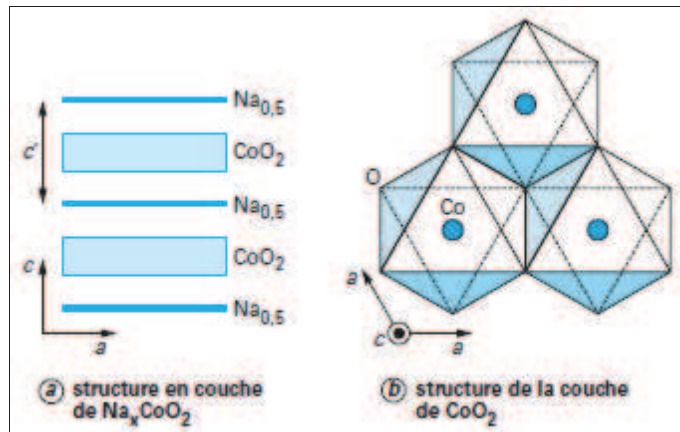


Figure 1.16. Structure en couche de Na_xCoO_2 (a) et structure de la couche de CoO_2 (b)

D'autres familles d'oxydes ont également été étudiées, tels que les oxydes conducteurs transparents (TCO – Transparent Conducting Oxides) : ZnO , SnO_2 ou les oxydes In_2O_3 [78][79][80][81]. Les oxydes conducteurs transparents sont bien connus comme des semi-conducteurs avec les larges bandes interdites, par exemple la bande interdite de ZnO est de 3,2 eV à 3,35 eV et il présente une mobilité des porteurs de charge élevée [79]. En 1996, Ohtaki a rapporté que le semi-conducteur de type n $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ possédait un facteur de puissance élevé avec les valeurs de $10 \times 10^{-4} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ à $15 \times 10^{-4} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ dans une large gamme de température ($330\text{K} < T < 1273\text{K}$) [78]. Néanmoins, les oxydes conducteurs

transparents présentent une conductivité thermique élevée, par exemple, la conductivité thermique de $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ est de $40 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 300K et $7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 1273 K [79].

1.5.2.2. Nanomatériaux

Dans une première approche, des structures cristallines complexes ont été étudiées et synthétisées avec l'objectif d'atteindre les caractéristiques le phonon-verre/ d'électron-cristal (une conductivité thermique de phonon faible comme dans le verre, avec une résistivité électrique faible comme dans les métaux). Toutefois, l'amélioration du facteur de mérite reste relativement modeste, en raison de l'interdépendance des coefficients de transports de ces matériaux : coefficient Seebeck, résistivité électrique et conductivité thermique. Il est donc intéressant de trouver d'autres approches qui permettent d'augmenter le ZT. L'augmentation de densité d'états au niveau de Fermi dans les matériaux nano-structurés conduit à une augmentation de la masse effective de charge sans modifier leur concentration [82]. Il en résulte une augmentation du coefficient Seebeck. Également, la possibilité d'exploiter la diffusion des phonons au joint des grains conduit à une réduction de la conductivité thermique [82]. L'idée est de synthétiser et d'utiliser des matériaux nanostructurés, dont les dimensions sont bien inférieures à 100 nm.

La réduction de la conductivité thermique dans les matériaux nanostructurés a été discutée par Hicks et Dresselhaus en 1993 pour les structures de super-réseau des puits quantiques (2D) et des nano-fils ou nano-tubes (1D) [83][84]. Dans leurs travaux, ils ont proposé une amélioration du facteur de mérite d'un ordre de grandeur. Dans les matériaux nanostructurés les propriétés thermoélectriques peuvent être améliorées par rapport à celles des matériaux conventionnels massifs (3D), à cause de la diminution des dimensions par les modifications importantes de la densité d'états électroniques [85] (Figure 1.17). Une augmentation de la densité d'états au niveau de Fermi, en raison des effets de confinement quantique, entraîne une augmentation du coefficient Seebeck sans réduire la conductivité électrique [85][86][87]. En outre, la conductivité thermique du réseau peut être considérablement réduite par la diffusion de phonons aux interfaces et aux joints de grains pour diminuer le libre parcours moyen des phonons [88][89].

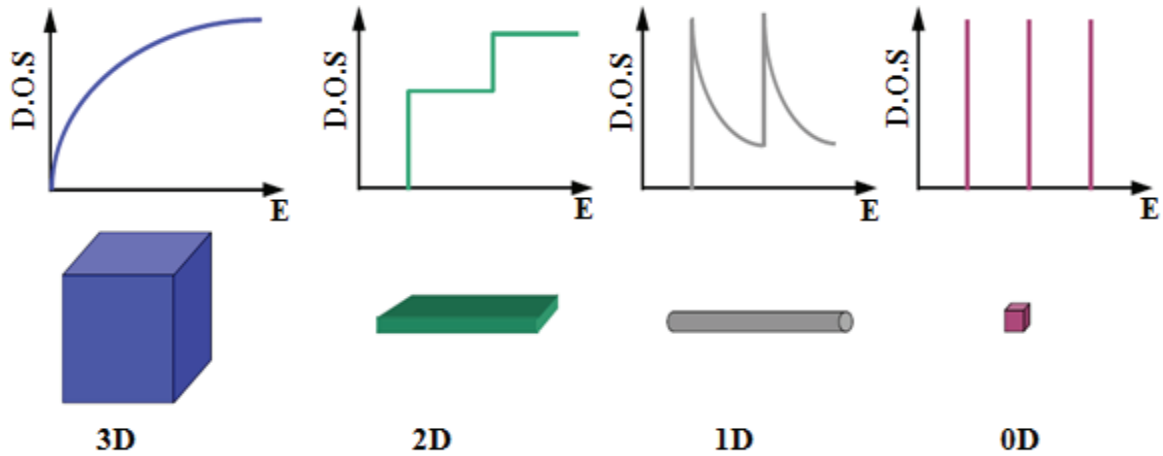


Figure 1.17. Densité d'états (D.O.S – Density of State) en fonction de l'énergie pour différentes dimensions du matériau : 3D-matériaux massifs, 2D-puits quantiques, 1D-nano fils ou nano tubes, 0D-boîtes quantiques.

Grâce à ces premiers travaux, de nombreuses études sur les matériaux nanostructurés ont été effectuées avec des résultats intéressants. Ils ont marqué un important progrès dans l'amélioration du facteur de mérite ZT avec des valeurs supérieures à 1 [85][86][87][90][91]. Le tableau 1.3 résume les résultats obtenus sur les super-réseaux de type p de $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_2$ avec la taille ~ 6 nm [90] et les super-réseaux de puits quantiques de $\text{PbTe}/\text{PbSeTe}$ avec la taille ~ 13 nm [91]. Cependant, ces résultats n'ont jamais été reproduits [92]. Récemment, la valeur du facteur de mérite de nano-composite $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ a été reportée avec une augmentation de 40% par rapport à celle du massif conventionnel, conduisant à un facteur de mérite $ZT = 1,45$ à 400K [93].

	$\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ [90]		$\text{PbTe}/\text{PbSeTe}$ [91]	
	Massif	Nanostructuré	Massif	Nanostructuré
S^2/ρ ($10^{-4} \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$)	50,9	40	28	32
κ ($\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	1,45	0,6	2,5	0,6
ZT ($T = 300\text{K}$)	1,0	2,4	0,3	1,6

Tableau 1.3. Propriétés thermoélectriques et facteur de mérite de matériaux massifs conventionnels et nanomatériaux

Les progrès du domaine des matériaux thermoélectriques au cours du temps sont résumés sur la figure 1.18. On trouve que les valeurs du facteur de mérite des matériaux thermoélectriques conventionnels (découverts dans les années 50 et 60 (Bi_2Te_3 , PbTe , et SiGe)) sont améliorées par l'optimisation de la concentration des porteurs de charge

(augmentation du facteur de puissance) ou par la réduction de la conductivité thermique en formant des composés dérivés. Les matériaux thermoélectriques continuent d'être étudiés grâce aux nouvelles approches basées sur la nano-structuration des matériaux.

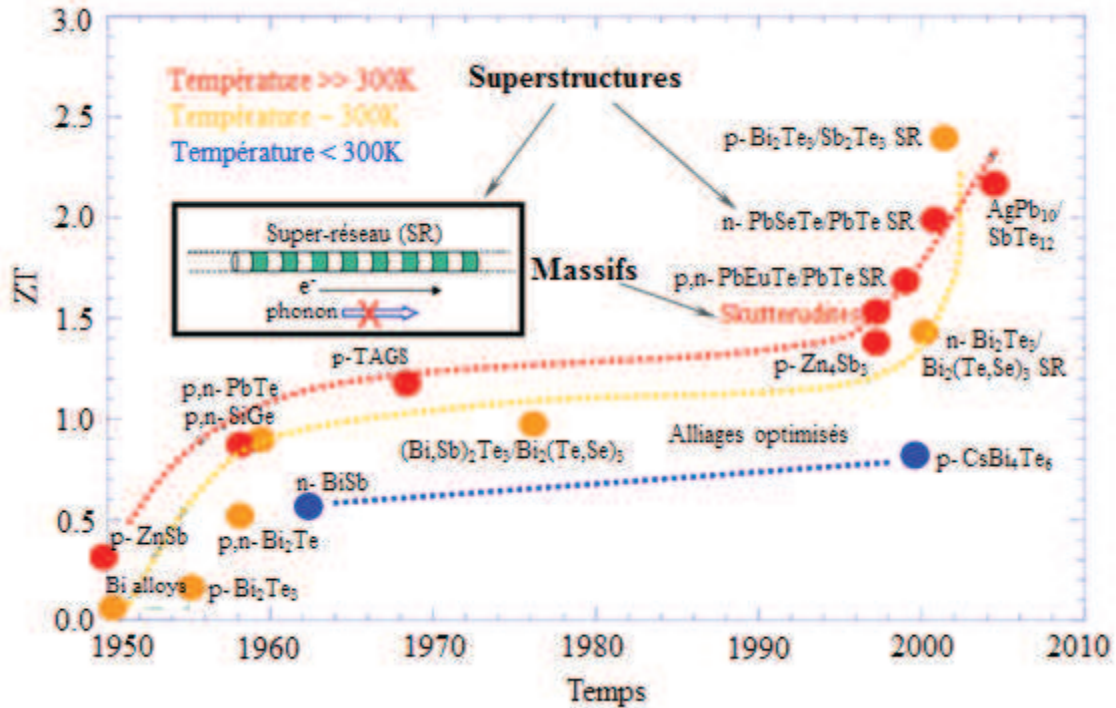


Figure 1.18. Evolution du facteur de mérite des meilleurs matériaux thermoélectriques en fonction du temps [94].

1.6. Oxydes à base de SnO_2

Nous avons vu que plusieurs nouveaux matériaux ont été découverts très récemment avec un facteur de mérite de 2 à 3. Toutefois, leur application dans l'industrie requiert encore des efforts. Ces efforts comporteraient des améliorations de leur stabilité chimique et thermique ainsi que leurs méthodes de synthèse et le coût de production. Malgré ces résultats spectaculaires, les modules thermoélectriques commerciaux actuels se basent encore sur des matériaux conventionnels, tel que des composés à base de Bi-Te, Pb-Te ou Si-Ge. En effet, outre la recherche d'optimisation du facteur de mérite, l'économie et l'environnement sont des facteurs importants à prendre en considération pour l'industrialisation. Ces matériaux doivent répondre au problème de coût et de toxicité. De ce point de vue, les composés de base, Bi-Te, Pb-Te, sont défavorables car Pb est un élément toxique et interdit dans plusieurs pays.

Comme ZnO et In₂O₃, le dioxyde d'étain ou «oxyde stannique » est un semi-conducteur de type n avec une large bande interdite de 3,6 eV. Grâce à son rapport surface/volume élevé pour les nanoparticules [95][96], et également à sa stabilité chimique, les études de SnO₂ sont motivées par plusieurs applications telles que les capteurs de gaz [97], les conducteurs transparents [98] (TCO - Transparent Conducting Oxide), ... Dans la partie suivante, nous présenterons les propriétés physiques de l'oxyde d'étain et ses applications.

1.6.1. Applications du dioxyde d'étain

Conducteurs transparents : SnO₂ est un matériau oxyde, qui possède une faible résistance électrique avec une transparence optique élevée dans le domaine visible. A partir de ces propriétés, les composés à base de SnO₂ sont utilisés dans un certain nombre d'applications, notamment en tant que matériaux d'électrode dans les cellules solaires, les diodes électroluminescentes, les écrans plats [99][100]. Une autre propriété de SnO₂ est sa réflectivité dans l'infrarouge, permettant d'obtenir des barrières thermiques transparentes. Par exemple, les fenêtres revêtues de SnO₂ permettent de transmettre de la lumière tout en gardant la chaleur [101].

Capteurs de gaz : SnO₂ est utilisé dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques. En effet, il présente des variations de sa conductivité électrique en fonction de la nature des espèces chimiques adsorbées sur sa surface [102]. Pour avoir de bonnes propriétés dans la détection efficace et sélective de gaz, SnO₂ doit posséder des lacunes d'oxygène pouvant s'ioniser et produire des électrons libres. Il doit donc être sous-stœchiométrique en oxygène (SnO_{2-x}), ses propriétés de conduction proviennent de l'existence de ces défauts qui agissent comme donneurs de charges (lacunes d'oxygène, impuretés, ...). La propriété de détection de gaz de SnO₂ peut être améliorée par la diminution de la taille des grains [103] ou l'introduction de dopants (Pt, Pd, Ru) [104].

1.6.2. Propriétés physicochimiques

1.6.2.1. Structure cristalline

Le dioxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante [105], appelée *cassitérite* et adopte une maille quadratique de type rutil. Chaque ion étain Sn⁴⁺ est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions d'oxygènes, O²⁻. Les paramètres

de maille primitive du SnO_2 dans les conditions normales de température et de pression sont $a = b = 4,738 \text{ \AA}$ avec $c = 3,187 \text{ \AA}$ et le rapport $c/a = 0,673$ [106].

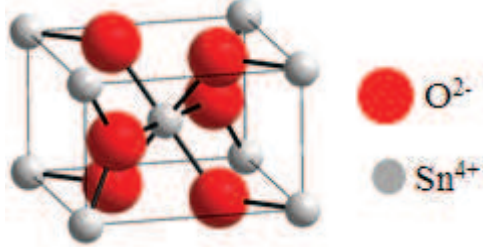
Phase	Cassitérite
Structure de phase cristalline	
Groupe d'espace	$P4_2mm$
Nombre de SnO_2 par maille	2
Paramètre de maille (\AA)	$a = b = 4,738 \text{ \AA}$ $c = 3,187 \text{ \AA}$
Rayons atomique	$r(\text{Sn}^{4+}) = 0,78 \text{ \AA}$ $r(\text{O}^{2-}) = 0,114 \text{ \AA}$
Masse volumique	$6,95 \text{ g.cm}^{-3}$
Energie de la bande interdite	$3,6 \text{ eV}$

Tableau 1.4. Propriétés physicochimiques de l'oxyde d'étain

1.6.2.2. Structure électronique

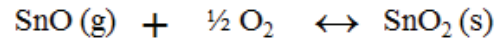
Sous sa forme stœchiométrique SnO_2 est un isolant mais dans sa forme déficiente en oxygène le dioxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type n avec une énergie de la bande interdite de $3,6 \text{ eV}$. Kiliç et Zunger ont montré que l'énergie de la formation des lacunes d'oxygène et des étains interstitiels dans SnO_2 était très faible donc ces défauts se forment facilement, ce qui explique la conductivité élevée observée dans le SnO_2 non- stœchiométrique [107]. Le cristal de SnO_2 présente donc des lacunes d'oxygène considérées comme étant les défauts intrinsèques prédominants dans SnO_2 , et d'autre part des atomes d'étain interstitiels associée à la réduction de quelques ions Sn(IV) en ions

Sn(II) afin de compenser le déséquilibre de charges. La conductivité électrique peut alors se produire en raison de la mobilité des électrons à partir des sites Sn(II) vers les sites de Sn(IV). Les données expérimentales suggèrent que la cause de la non-stoechiométrie dans SnO_2 est plutôt due aux lacunes d'oxygène qu'aux atomes d'étain interstitiels [106][108].

1.6.3. Monocristaux et couches minces

1.6.3.1. Monocristaux

La méthode la plus fréquemment utilisée pour la synthèse de monocristaux est la méthode de transport en phase vapeur [109]. Morgan *et al.* ont préparé des monocristaux selon la réaction suivante [110]:



Les monocristaux sont obtenus dans un tube en quartz à 1720°C pendant 10-15 jours. Un flux constant d'un mélange d'argon et d'oxygène traverse une plaque en alumine, contenant de SnO pur. Les cristaux sont obtenus sur cette plaque, mais ils contenaient de grandes quantités d'impuretés.

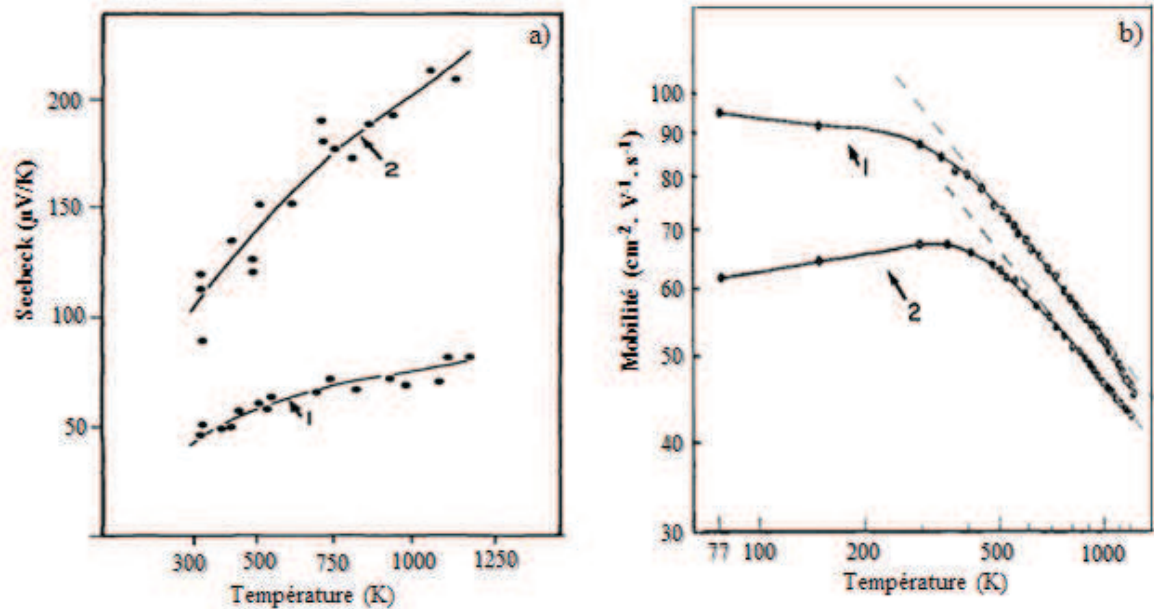


Figure 1.19. Coefficient Seebeck (a) et mobilité des porteurs de charge (b) de monocristaux SnO_2 en fonction de la température (1) : $n = 1,88 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; 2) : $n = 2,82 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) [110].

Le coefficient Seebeck et la mobilité des deux échantillons obtenus sont présentés sur la figure 1.19. La résistivité électrique et la concentration des porteurs de charge sont de $0,8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ et de $8,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 300K pour l'échantillon 1 et de $1,1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ et de $8,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à 300K pour l'échantillon 2, respectivement. La figure 1.19 montre que la valeur du coefficient Seebeck est négative, c'est-à-dire, SnO_2 est un semi-conducteur de type n, $S = -100 \mu\text{V/K}$ à 300K pour l'échantillon 2.

Récemment, la méthode de transport en phase vapeur a été largement utilisée pour la synthèse des monocristaux SnO_2 à l'échelle nanométrique. Luo *et al.* ont obtenu des nano-fils et des « nano-belts » de SnO_2 avec une taille de 470 nm à 560 nm à partir de l'évaporation thermique de poudres de Sn en présence d'oxygène [111]. La morphologie des produits dépend de la température de réaction. Les nano-fils de SnO_2 (5-10 nm de diamètre) ont été préparés par Wang *et al.*, en mélangeant l'oxyde d'étain avec le charbon actif à basse température [112].

Les méthodes hydrothermales [113] et de transport en phase liquide [114] peuvent également être utilisés pour faire croître les monocristaux de SnO_2 , mais le risque de contamination est beaucoup plus grand.

1.6.3.2. Couches minces

Les couches minces des oxydes conducteurs transparents tels que SnO_2 , TiO_2 et ZnO , montrent simultanément la transparence optique dans la région visible et la conductivité électrique élevées. Ces matériaux présentent de grands intérêts pour des applications scientifiques et d'ingénierie, par exemple, dans des dispositifs optoélectroniques, les écrans plats, les diodes d'émission de lumière organiques, les dispositifs électro-chromiques, les cellules solaires, ... [115].

Les couches minces sont généralement préparées par les méthodes de pyrolyse et pulvérisation, sol-gel, dépôt en phase vapeur chimique [115][116][117].

Les couches minces SnO_2 dopé Fe avec la concentration de 0 à 40 %at. ont été étudiées par Bagheri-Mohagheghi *et al.* [116]. Les mesures de l'effet Hall et du coefficient Seebeck ont montré que le semi-conducteur SnO_2 changeait de type n à type p lorsque $[\text{Fe}]/[\text{Sn}] \geq 7,8$ %at. La valeur la plus élevée du coefficient Seebeck est de $1850 \mu\text{V/K}$ à 300K pour SnO_2

dopé 7,8 %at. Tsunashima *et al.* ont étudié les couches minces SnO₂ dopé Sb. La valeur minimale de la résistivité électrique est de $2,1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ pour SnO₂ dopé Sb 8%at [117].

1.6.4. SnO₂ polycristallin

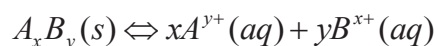
1.6.4.1. Méthodes de synthèse

SnO₂ polycristallin est synthétisé à l'aide d'une variété de techniques, tels que la voie hydrothermale [118], la combustion [119], la voie sol-gel [120][121], les microémulsions [122], la méthode Pécini [123][124] et la coprécipitation [125][126][127].

Coprécipitation : La co-précipitation est une méthode largement utilisée parce qu'elle offre certains avantages, tels que la pureté et l'homogénéité, le contrôle facile de la taille des particules et de la composition [143][144]. D'autre part, le processus de production est effectué facilement, rapidement et la demande des dispositifs est moins coûteuse. La coprécipitation utilise de sels (des nitrates, des sulfates, des chlorures, ...) forme des nanoparticules de SnO₂ sous un contrôle précis du pH en utilisant des solutions de NaOH ou NH₄OH.

La théorie de la co-précipitation a été discutée dans de nombreux ouvrages [128][129] et articles [130][131][132][133][134][135]. Les réactions de co-précipitation ont tendance à présenter les caractéristiques suivantes : (i) Les produits des réactions de précipitation sont généralement les espèces peu solubles, qui sont formés dans des conditions de forte sursaturation. (ii) Ces conditions exigent que la nucléation est une étape clé du procédé de précipitation et qu'un grand nombre des petites particules sont formées. (iii) Les processus secondaires, tels que l'aggrégation va considérablement influencer sur la taille, la morphologie et les propriétés des produits. (iv) Les conditions nécessaires de sursaturation pour provoquer la précipitation sont généralement le résultat d'une réaction chimique. En raison de cela, toutes les conditions de réaction qui influent sur le processus de mélange, tels que la vitesse d'addition des réactifs et la vitesse d'agitation, affectent la taille de particules, la morphologie et la distribution de la taille de particules.

A des fins d'illustration, on considère le cas d'une réaction simple pour la formation d'un composé, A_xB_y :



La relation d'équilibre entre le produit et les réactifs est exprimée par la constante de la solubilité du produit, K_{sp} . K_{sp} , qui est définie par la formule suivante :

$$K_{sp} = (a_A)^x \cdot (a_B)^y \quad \text{Eq.1.20}$$

où, a_A et a_B les activités de cation A et d'anion B dans la solution d'aqueuse.

Lorsque le produit ne contient qu'un ou deux éléments (par exemple, un métal, un oxyde binaire, ...), les réactions de précipitation sont relativement simples. Dans les systèmes plus compliqués tels que les systèmes ternaires et quaternaires, les processus deviennent plus difficiles à contrôler, puisque plusieurs espèces doivent être simultanément précipitées (appelé co-précipitation).

Les procédés de la nucléation et de la croissance contrôlent la taille et la morphologie de produits des précipités dans les réactions de co-précipitation. Lorsque la précipitation commence, une faible quantité de cristallites se forme en premier (nucléation). Et ils ont tendance à s'agréger rapidement pour former les particules plus grandes, qui sont thermodynamiquement plus stables (croissance).

La clé de tout processus de co-précipitation est le paramètre de sursaturation, s , qui est donné par :

$$s = \frac{a_A a_B}{K_{sp}} \quad \text{Eq.1.21}$$

Le paramètre s peut être défini par la relation $s = C/C_{eq}$, où, C et C_{eq} les concentrations de soluté à la saturation et à l'équilibre, respectivement. En effet, selon la littérature, la différence de C et C_{eq} , $\Delta C = C - C_{eq}$ est appelée « la force motrice » [132].

La taille des particules dépend fortement des étapes de la nucléation et de la croissance. Pour produire des nanoparticules, la nucléation doit être relativement rapide, alors que le processus de croissance reste relativement lent. En outre, la formation de particules avec une faible taille exige que toutes les particules soient simultanément formées. Néanmoins, la maximisation du rapport de la surface/volume est favorisée par l'agglomération de petites particules de précipité. Il y a généralement deux approches de stabilisation de nanoparticules : i) la répulsion stérique entre les particules par des agents tensioactifs, des

polymères et ii) les répulsions électrostatiques (Van der Waals) à partir de la chimisorption des espèces chargées (H^+ ou OH^-).

La synthèse des nanoparticules d'oxyde d'étain par la méthode de co-précipitation a été étudiée par plusieurs auteurs. Bastami *et al.* ont préparé des composés SnO_2 dopé Co, Nb et Sm [126]. La taille de grains est de 45 nm à 60 nm, et dépend du taux de dopage. L'addition de Nb diminue la taille de cristallites des composés SnO_2 dopés. Ils ont rapporté que la croissance de particules de SnO_2 pouvait être inhibée par addition de Sm. La limite de solubilité des ions de terre rare de valence +3 est d'environ 0,05%mol et les ions restés sont supposés précipités aux joints des grains, ce qui inhibe la croissance des particules de SnO_2 . La taille de cristallites est de 12,2 nm pour 0% de Sm et de 7 nm pour 2% de Sm.

Zhang *et al.* ont étudié la croissance de la taille de cristallites en fonction de la température [127]. Les poudres obtenues ont été calcinées de 300°C à 900°C avec un palier 100°C. La taille de cristallites augmente de 1,3 nm à 59,4 nm. A partir de 500°C, l'augmentation de la taille de cristallites devient importante.

Un résumé de la synthèse de SnO_2 de différents auteurs, y compris des conditions de réaction, est donné dans le tableau 1.5 :

Composé	Charge	Agent de co-ppt	Stabiliseur	Température de calcination	Taille, nm	ref
SnO_2 dopé 1% Co, 0.05% Sm 0.05% Nb	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ $NbCl_5$	NH_4OH	Ethanol	700°C	45-60	[126]
SnO_2	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	NH_4OH	Aucun	900°C	50-100	[127]
SnO_2	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	NH_4OH	CTAB	500°C	11-18	[136]

Tableau 1.5. Résumé de réactions pour co-précipitation SnO_2 (CTAB= cetyltrimethylammonium bromide)

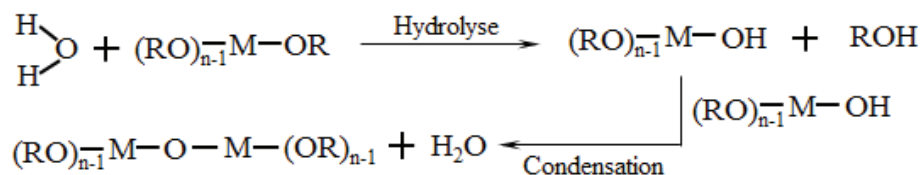
Méthode sol-gel : Le procédé sol-gel présente certains intérêts car il permet de produire des matériaux d'une grande pureté et d'une grande homogénéité. Ce procédé a été découvert par Ebelmen en 1846 lors de la synthèse de la silice à partir d'un alcoxyde de

silicium [137]. Le procédé sol-gel n'a pas reçu une large attention jusqu'au moment où Geffcken et Berger a développé cette méthode de préparation des couches minces, qui est utile, entre autres, dans la fabrication de verres colorés [138].

Deux familles de précurseurs d'étain sont généralement mises en jeu dans le procédé sol-gel : les sels métalliques (chlorures, nitrates) et les alcoxydes de métaux $M(OR)_n$ [139][140]. Le procédé de synthèse est basé sur deux étapes principales, l'hydrolyse et la condensation de précurseurs moléculaires tels que des alcoxydes de métaux $M(OR)_n$ et les sels métalliques (chlorures, nitrates).

Le procédé sol-gel consiste en une série d'étapes distinctes : i) Synthèse du « sol » : Formation de solutions stables de l'alcoxyde ou précurseur métallique. ii) Synthèse du « gel » : formation des chaînes d'oxyde-métal ou d'alcool-métal par une réaction de polycondensation ou de poly-estérification qui conduit à une augmentation de la viscosité de la solution. iii) Séchage : pour obtenir des poudres à partir du gel, l'eau et les autres liquides volatils sont éliminés à partir du réseau de gel. Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents : séchage classique entraînant une réduction de volume de 5 à 10%, le gel donne un « xérogel »; séchage en conditions supercritiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume, le gel donne un « aérogel ». iv) Densification et décomposition des gels à haute température. Les pores du réseau de gel sont écroulés, et les espèces organiques restées sont volatilisées. Les matériaux denses sont formés dans cette étape.

Chimie sol-gel des alcoxydes de métaux : Les alcoxydes de formule $M(OR)_n$; où M un atome métallique de valence n et R une chaîne alkyle $(C_nH_{2n+1})^-$ ont été étudiés en détail par Bradley et Mehrotra [141]. L'évolution de la gélification dépend fortement des précurseurs utilisés. Dans le cas d'alcoxyde de silicium, l'ajout d'un catalyseur acide ou basique est nécessaire pour accélérer les réactions d'hydrolyse et de condensation, tandis que dans le cas des autres alcoxydes, ces réactions doivent être modérées par l'ajout d'un complexant pour éviter leur précipitation. Pour le but de la préparation des nanoparticules, les catalyseurs d'hydrolyse sont clairement préférables, mais pas toujours nécessaires. Dans tous les cas, les données expérimentales suggèrent que la structure de précurseur est moins importante que le contrôle du pH sur la taille et la morphologie des produits sol-gel [142]. Par conséquent, les mécanismes réactionnels sont décrits comme suivant:



Chimie sol-gel des sels métalliques : L'électronégativité des métaux de transition est plus faible que Si, ce qui conduit grandement à la diminution de la stabilité de leurs alkoxydes et contre l'hydrolyse. Par conséquent, la vitesse d'hydrolyse des complexes des métaux de transition est rapide. Pour protéger ces complexes à partir de l'eau et l'oxyde, les précautions spéciales doivent être prises (l'utilisation de solvants non aqueux).

Subramanian *et al.* ont rapporté une synthèse sol-gel assistée par micro-ondes conduisant à l'oxyde d'étain nanocristallin ayant une taille de particule de 15 à 18 nm (Figure 1.20) [120]. La réaction de synthèse par micro-ondes peut être réalisée en quelques minutes seulement. La formation in-situ de carbone amorphe à partir de la décomposition de l'acide citrique est utilisée comme un agent pour augmenter la vitesse de formation de SnO_2 et aussi empêcher l'agglomération des nanoparticules. Le temps de réaction à micro-ondes peut être optimisé par la présence d'une faible quantité de carbone.

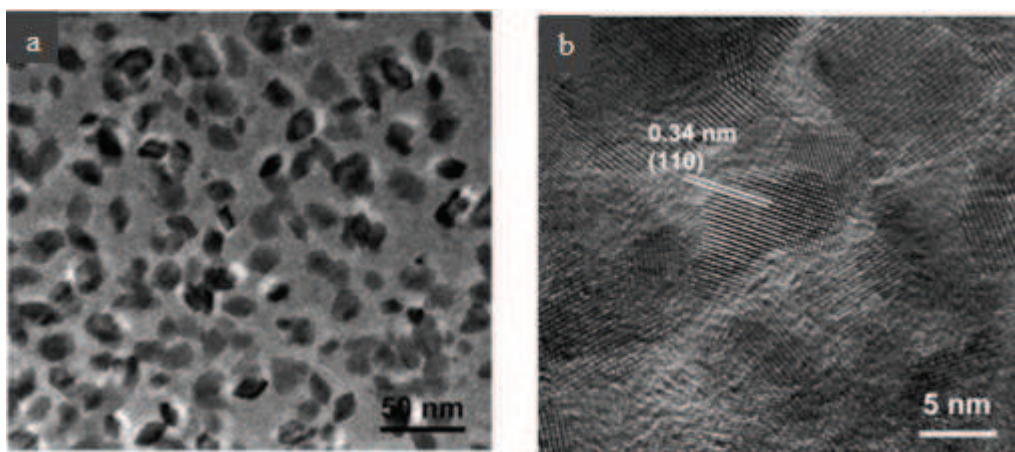


Figure 1.20. Images MET des nanoparticules de l'oxyde d'étain avec un temps de réaction de 6 minutes: a) à faible résolution, b) à haute résolution [120].

Shiomi *et al.* ont utilisé N, N-diméthylformamide (DMF) pour éviter la fissuration du gel pendant le séchage [121]. DMF, ayant une faible tension superficielle, a été utilisé comme un additif chimique de contrôle de séchage. Avant le séchage, le gel vieilli humide a été immergé dans DMF pendant plusieurs jours afin de remplacer le liquide dans les pores de

gel humide. Les résultats ont montré que l'immersion dans du DMF pendant plus 8 jours permettait d'obtenir le monolithe de SnO_2 .

Méthode Pechini : En 1967, Pechini a développé le procédé sol-gel par quelques modifications pour les métaux qui ne sont pas appropriés en raison de leur hydrolyse défavorable [143]. La méthode Pechini a été développée pour la préparation de couches minces, mais elle a ensuite été adaptée à la synthèse des produits en poudre. Les mécanismes réactionnels de cette méthode sont [144] :

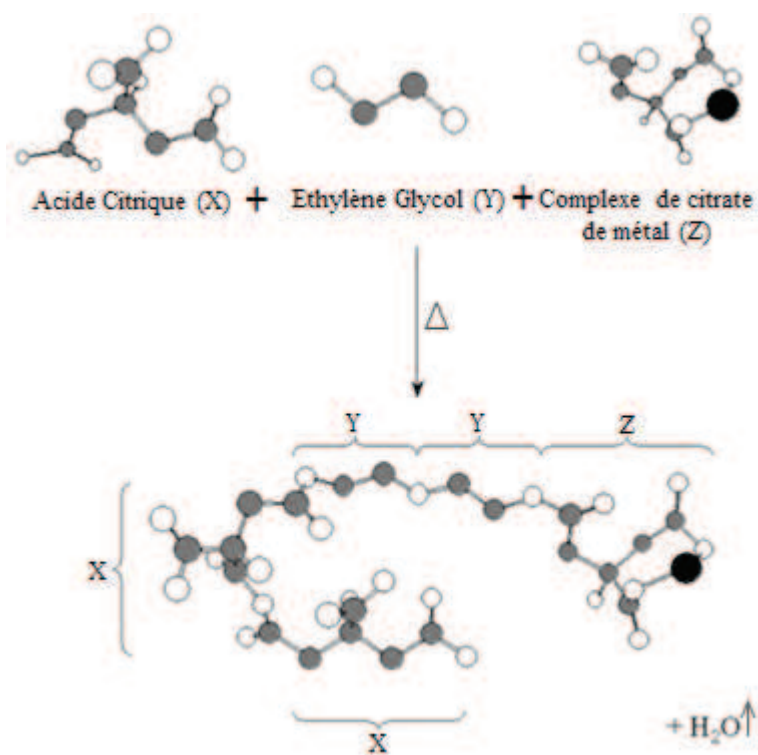


Figure 1.21. Schéma de la condensation entre un cation métallique, l'acide citrique, et d'un polyol (● : métal ; ● : alkyl ; ○ : -OH ou =O)

Dans cette méthode, on utilise certains acides carboxyliques pour former des solutions stables « chélates-ions métalliques ». L'acide oxalique et les alcools polymères tels que la poly-alcool vinylique (PVA) sont également utilisés en tant que agent-chélateur pour synthèse Pechini [145][146]. Dans le cas des polymères, le polymère simplement combiné avec les cations métalliques en solution afin de former un précurseur, qui est ensuite calciné pour éliminer les espèces organiques. Ces réactions sont parfois dénommées synthèses par combustion du polymère.

Le contrôle de la croissance des particules dans l'étape de traitement thermique est important afin de produire les matériaux de la taille nanométrique. Leite *et al.* ont suggéré que pendant la synthèse de SnO_2 , la croissance de particules pouvait être contrôlée par l'addition de La_2O_3 ou CeO_2 [123]. La taille de particule diminue de 15 nm à 8 nm à 550°C lorsque la concentration de dopant est de 5%-mol. La taille ne change pas jusqu'à 1000°C pour SnO_2 dopés La et Ce, tandis que la taille augmente de 15 nm (550°C) à 80 nm (900°C) pour SnO_2 non-dopé. Cette addition conduit à l'inhibition de la croissance de particule par la diminution de la mobilité de particules.

Zhang *et al.* ont proposé une route intéressante pour la synthèse de nanoparticules de SnO_2 . Ces auteurs contrôlent la croissance de particules par l'introduction d'acide citrique dans la solution obtenue par la dissolution d'étain granulé en HNO_3 [124]. La taille des particules de SnO_2 obtenus varie de 2,8 à 5,1 nm, ce qui correspond à la surface spécifique de 289 à 143 m^2/g à différentes températures traitée thermique.

1.6.4.2. Propriétés thermoélectriques

Après le rapport de la valeur élevée de facteur de mérite, ZT , de Na_xCoO_2 [75], quelques oxydes ont été proposés pour les nouvelles candidatures pour les matériaux thermoélectriques, tels que $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [76] et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ [77],... Les solides faiblement conducteurs ont été également étudiés, tels que ZnO , In_2O_3 ou SnO_2 . Une grande variété de dopants a été étudiée afin d'améliorer les propriétés de SnO_2 , par exemple, les dopants Sb, Zn, Co, Ta, Nb, Ti [147][148][149][150][151].

Les céramiques à base de SnO_2 dopés avec Sb et Zn ont été rapportées par Saadeddin *et al.* [147]. Les dopants Sb et Zn ont amélioré la densité et les propriétés électriques de SnO_2 . La substitution de Sn^{4+} par Sb^{5+} dans les mailles de SnO_2 conduit à l'augmentation de la concentration des porteurs de charge. Cette augmentation est la cause de la diminution de la résistivité électrique de SnO_2 dopé avec Sb. Le dopant Zn a amélioré considérablement la densité de SnO_2 . Cette amélioration peut être expliquée par la présence de Zn^{2+} dans SnO_2 , conduisant à la formation des lacunes d'oxygène. La présence des lacunes d'oxygène favoriserait le transport de masse aux joints de grains, ce qui conduit à une augmentation de densité. Afin de combiner les avantages de ces dopages, les céramiques $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Zn}_y\text{O}_2$ ont été préparées. La figure 1.21 présente l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la température (0-300K) et des différentes concentrations de Zn.

Le dopage simultané Sb et Zn empêche l'évaporation de Sb à température élevée pendant le frittage de céramique, conduisant à améliorer la conductivité électrique.

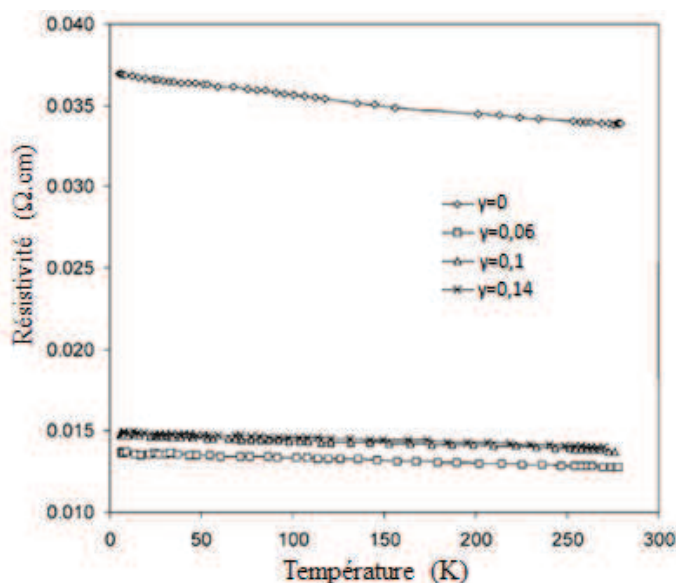


Figure 1.21. Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température et à différentes concentrations de Zn de $\text{Sn}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}\text{Zn}_y\text{O}_2$ [147].

Les propriétés thermoélectriques des composés $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Zn}_y\text{O}_2$ à haute température ont été rapportées par Yanagiya *et al.* [149]. La compacité des composés a été augmentée par le dopage avec Zn, ce résultat est similaire au résultat de Saadeddin *et al.*. Par contre, le dopage avec Sb a conduit à une diminution de la densité et la taille de grains de SnO_2 . Ce résultat a montré clairement que le dopant Sb réduisait la concentration de lacunes d'oxygène, en résultant une diminution de transport de masse. L'évolution du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique de $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Zn}_y\text{O}_2$ en fonction de la température (300-1100K) a été également étudiée. Le résultat a montré qu'il y avait une augmentation à la fois de la conductivité électrique et de la valeur du coefficient Seebeck pour l'échantillon $\text{Sn}_{0.94}\text{Sb}_{0.03}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_2$ par rapport à ceux de l'échantillon dopé avec seulement Sb (à 1060K : $S = -100 \mu\text{V/K}$, $\sigma = 150 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour $\text{Sn}_{0.94}\text{Sb}_{0.03}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_2$ et $S = -60 \mu\text{V/K}$, $\sigma = 50 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ $\text{Sn}_{0.94}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2$, respectivement). La valeur maximale du facteur de puissance de l'ordre de $2,13 \cdot 10^{-4} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ a été obtenue pour l'échantillon $\text{Sn}_{0.94}\text{Sb}_{0.03}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_2$ à 1060K.

Une autre étude sur SnO_2 dopé avec Sb et Ti a été rapportée par Tsubota *et al.* [148]. Dans cette étude, la résistivité électrique a été améliorée par le dopage Sb et la conductivité

thermique a été diminuée par le dopage Ti. Les propriétés thermoélectriques des composés $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ ont été mesurées de 300K à 1073K et la valeur maximale du facteur de mérite de l'ordre de 0,026 a été obtenue pour l'échantillon $\text{Sn}_{0,98}\text{Sb}_{0,01}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_2$ à 1073K.

Un résumé des propriétés thermoélectriques de l'oxyde à base de SnO_2 est présenté sur le tableau 1.6.

Composé	Propriétés	Gamme de température	Conclusions	Réf.
$\text{Sn}_{0,94-y}\text{Sb}_{0,06}\text{Zn}_y\text{O}_2$ ($x=0\div 0,14$)	Résistivité électrique L'effet Hall	0-300K	Zn amélioré la compacité. Sb amélioré ρ . $0,014 \Omega.\text{cm} \leq \rho \leq 0,035 \Omega.\text{cm}$. $1,25 \text{ cm}^{-3} \leq n \leq 1.25.10^{20} \text{ cm}^{-3}$	[147]
$\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{Zn}_x\text{O}_2$ ($x=0\div 0,03$)	Coefficient Seebeck Conductivité électrique	300-1060K	Zn amélioré la compacité. Sb réduit la compacité. $F_{\max} = 2,13 \times 10^{-4} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ ($x=0,03$)	[149]
$\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($x=0\div 0,1$)	Coefficient Seebeck Conductivité électrique Conductivité thermique	300-1073K	Sb amélioré ρ . Ti amélioré κ . $ZT_{\max} = 0,026$ ($x=0,01$) à 1073K	[148]
$\text{Sn}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Cu}_y\text{O}_2$ ($x=0,01 ; 0,02$ $y=0,0025\div 0,05$)	Coefficient Seebeck Conductivité électrique Conductivité thermique	300-1073K	$ZT_{\max} = 0,29$ ($x=0,01 ; y=0,005$) à 1073K	[150]
$\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,01}\text{Zn}_{0,01}\text{M}_{0,01}\text{O}_2$ M=Nd, Hf, Bi	Coefficient Seebeck Conductivité électrique	300-1060K	$F_{\max} = 4,8 \times 10^{-4} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ (M=Bi).	[151]

Tableau 1.6. Résumé des propriétés thermoélectriques de l'oxyde à base de SnO_2

L'oxyde d'étain, SnO_2 , avec différents dopants a été étudié. Les propriétés thermoélectriques ont été améliorées, mais la valeur de ZT est encore faible pour des applications pratiques. Afin d'améliorer les propriétés thermoélectriques de SnO_2 , il y a deux approches : i) recherche des nouveaux dopants ; ii) nano-structuration des matériaux à base de SnO_2 . Dans notre thèse, l'influence du dopage de Ta^{5+} et de la nanostructure sur les

propriétés thermoélectriques de SnO_2 sera étudiée. Ainsi, l'étude du nano-composite ZnO dopé Gd/ nano-inclusion SnO_2 dopé Ta sera présentée.

Chapitre 2. Techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré aux techniques expérimentales utilisées pour la synthèse et la caractérisation des oxydes à base de SnO_2 , ainsi que pour l'étude de leurs propriétés.

Dans la première section, nous présenterons le processus de préparation de nano-poudres à base de SnO_2 . La deuxième section décrira brièvement le principe des méthodes couramment utilisées pour la caractérisation structurale et microstructurale des poudres et des échantillons denses, qui sont la diffraction de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB + EDX- X-ray Energy Dispersion), la microscopie électronique en transmission (MET), la spectrométrie photo-électronique X (XPS), et la détermination de la surface spécifique (BET).

En ce qui concerne la densification des poudres, la section 3 présentera la technique utilisée (Spark Plasma Sintering (SPS)) et également la préparation des échantillons frittés pour la mesure des propriétés de transport. Les mesures des propriétés de transport, telles que, le coefficient Seebeck et la résistivité électrique, l'effet Hall, la chaleur spécifique et la diffusivité thermique, seront présentées dans la dernière section.

2.1. Synthèse des oxydes à base SnO_2 par co-précipitation

Parmi les techniques de synthèse décrites dans le chapitre 1, la co-précipitation est une méthode qui répond bien à nos critères principaux: quantité de produit obtenu (quelques grammes par synthèse) ainsi que la qualité/pureté de produit obtenu.

Une étude bibliographique montre que la plupart des précurseurs utilisés pour la synthèse de nano-poudres de SnO_2 par co-précipitation sont des sels de chlorure [152][153][154][155][156]. Pour la synthèse du SnO_2 non-dopé et SnO_2 dopé aux Ta, Nb, cette méthode consiste généralement à rajouter une solution basique (NH_4OH ou KOH) à la solution contenant de chlorure d'étain.

Dans le processus de précipitation, l'eau distillée peut être utilisée comme solvant. Toutefois, le chlorure de tantale (TaCl_5) étaient partiellement hydrolysés dans l'eau, formant les précipités $\text{Ta}(\text{OH})_5$ non-souhaitées. Afin de régler cette difficulté, l'acide nitrique (HNO_3) a été ajouté. De plus, la solubilité de TaCl_5 étant limitée, nous avons proposé alors d'utiliser de l'éthanol absolu pour les dissoudre. Afin de préserver de leur réactivité avec la vapeur d'eau dans l'air, TaCl_5 est pesé dans une boîte à gants et fermés avant d'être transférer dehors. Le chlorure de tantale (TaCl_5 , Sigma-Aldrich, 99%+) a été dissous dans l'éthanol absolu, sous agitation magnétique. Puis, le chlorure d'étain (IV) ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 98%+) a été ajouté à cette solution. Ensuite, NH_4OH (Sigma-Aldrich, volumétrique 5.0N) a été ajouté goutte-à-goutte dans la solution obtenue jusqu'à $\text{pH} \sim 7$. Une grande quantité de suspension blanche a été formée. Le mélange obtenu a été agitée pendant 24h pour assurer l'achèvement des réactions (hydrolyse et condensation). Les précipités ont été séparés par centrifugation et lavés trois fois avec de l'eau distillée pour éliminer les ions chlorure. Les précipités ont été séchés à 100°C , pendant 12 heures. Les poudres obtenues ont ensuite été broyées dans un mortier et recuites à 300°C pendant 6 heures sous air pour éliminer l'eau. Le processus détaillé de préparation des poudres par la méthode de synthèse co-précipitation est présenté dans la figure 2.1.

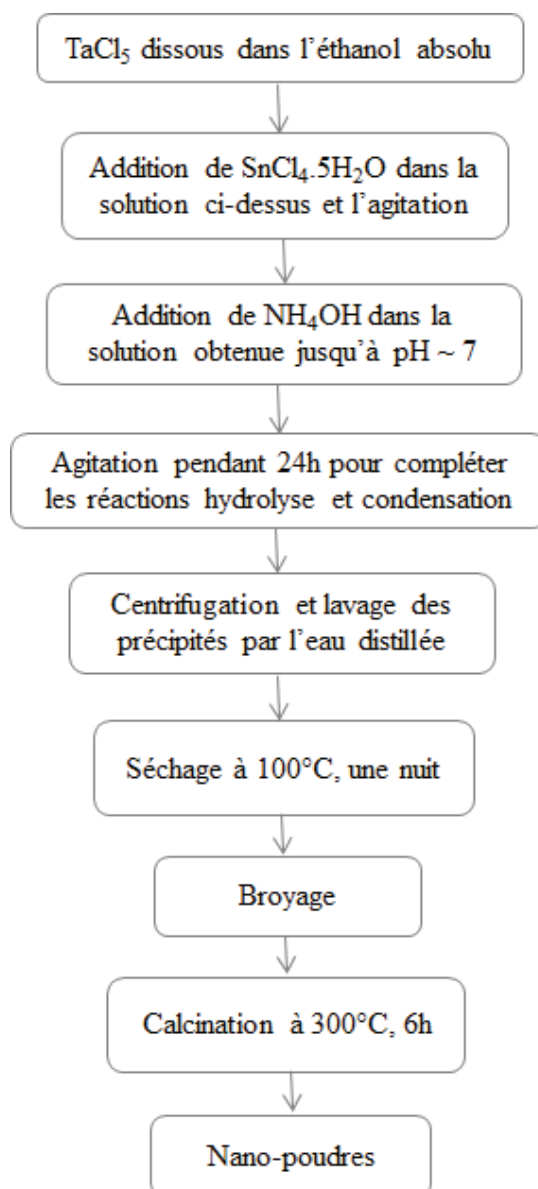
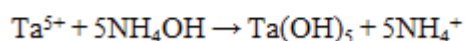
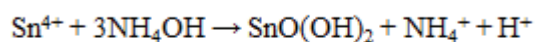


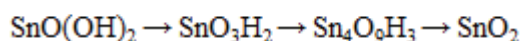
Figure 2.1. Diagramme de processus de préparation de nano-poudres SnO₂

L'hydroxyde d'étain SnO(OH)₂ est formé à un pH ≤ 7 [156][157]. Ensuite, les hydroxydes de tantale Ta(OH)₅ sont formés à pH ≥ 7 sur la surface de particules SnO(OH)₂ au cours de la précipitation.



Les hydroxydes d'étain et les autres hydroxydes métalliques ont été formés dans les sols de précurseurs pendant les réactions d'hydrolyse et de condensation. Ces réactions ont été complétées sous agitation pendant 24h [156]. Enfin, leurs oxydes ont été formés par le processus de calcination.

Pendant la calcination, le $\text{SnO}(\text{OH})_2$ a été transformé en SnO_2 comme suit [156][157]:



Pour la synthèse de nanoparticules de SnO_2 dopé Ta, la méthode de la co-précipitation a été utilisée, car elle est simple, rapide, et nécessite peu d'équipements et permet un contrôle facile de la taille et de la forme des particules. Néanmoins, dans les cas où il y a plusieurs dopants, cette méthode n'est pas appropriée: les précipités d'hydroxydes sont en général très inhomogènes et ne forment qu'exceptionnellement de vrais oxydes mixtes.

2.2. Caractérisation structurale/microstructurale

2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est la première étape de caractérisation qui suit l'élaboration des échantillons. Dans notre étude, cette technique a été essentiellement utilisée pour identifier les phases cristallines en présence, déterminer les paramètres de maille et estimer la taille moyenne des cristallites.

L'appareil utilisé pour réaliser les diffractogrammes de rayons X est un diffractomètre PANalytical X'Pert. Les expériences de DRX ont été réalisées sur cet appareil utilisant un rayonnement monochromatique, $K_{\alpha 1}$ du cuivre, ce qui est obtenu grâce à un monochromateur incident de Ge (111) dans la géométrie Bragg-Brentano et équipé d'un détecteur X'Celerator linéaire. Le générateur est programmé à 40kV et 30 mA, avec une fente de divergence 1° . La majorité des enregistrements sont effectués entre $20^\circ < 2\theta < 100^\circ$, par pas de 0.0835° pour les nano-poudres et par pas de 0.0501° pour les échantillons densifiés.

Les diffractogrammes à haute température ont été réalisés « in-situ » sur le diffractomètre PANalytical X'Pert, équipé par un four Anton Paar. Les échantillons ont été chauffés de 25°C à 900°C sous air. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans la gamme $20^\circ < 2\theta < 100^\circ$ par pas de $0,0501^\circ$.

Les diffractogrammes obtenus ont été affinés par la méthode Rietveld [158] à l'aide du logiciel FullProf [159]. Cette méthode permet de déterminer de nombreux paramètres structuraux/ microstructuraux, tels que les paramètres de maille, la taille de cristallites,... La méthode de Rietveld affine des paramètres variables, tels que, le bruit de fond, le décalage de pic, la forme de pic, les paramètres de maille. La qualité de l'affinement est

définie selon des critères numériques différents, qui sont appelés les facteurs d'accord ou les facteurs R et sont présentés ci-dessous :

$$R_B = \frac{\sum_i |y_i^2 - y_{ci}^2|}{\sum_i y_i^2} \quad \text{Eq 2.1a}$$

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i} \quad \text{Eq 2.1b}$$

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|^2}{\sum_i w_i (y_i)^2}} \quad \text{Eq 2.1c}$$

$$\chi^2 = \left(\frac{R_w}{R_p} \right)^2 \quad \text{Eq 2.1d}$$

où R_B , R_p , R_w et χ^2 correspondent au facteur de Bragg, facteur profile du modèle, facteur pondéré du modèle et qualité de l'ajustement, respectivement, pondération $(w_i) = 1/y_i$, y_i l'intensité observée à l'étape i , y_{ci} l'intensité calculée à l'étape i . La valeur absolue de R_w dépend du bruit de fond, si le bruit de fond est plus élevé, l'affinement donne des valeurs de R_w très faibles. La qualité de l'ajustement, χ^2 , est le rapport entre le R_w et le R_p , et ne peut pas être inférieure à 1. Un bon affinement donne les valeurs de χ^2 inférieure à 2, et les R_p et R_w doivent avoir des valeurs inférieures à 0,2 (20%) et à 0,25 (25%), respectivement.

2.2.2. Microscopie électronique

La microscopie électronique permet de sonder la matière à une échelle nanométrique/micrométrique, voire atomique via un faisceau d'électrons de haute énergie.

2.2.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB + EDX)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des informations sur la taille des grains, la morphologie et d'analyser la composition chimique d'un matériau par dispersion d'Energie de Rayons X (EDX). Le principe de la technique est basé sur l'exploitation des signaux émis par l'interaction entre un échantillon et un faisceau d'électrons. Un faisceau d'électrons produit par une cathode, balaie la surface de l'échantillon engendrant ainsi des phénomènes d'émission de rayonnements et plusieurs interactions se produisent (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger et

RX) (Figure 2.2). Ces signaux sont collectés des monochromateurs qui les dirigent vers les détecteurs.

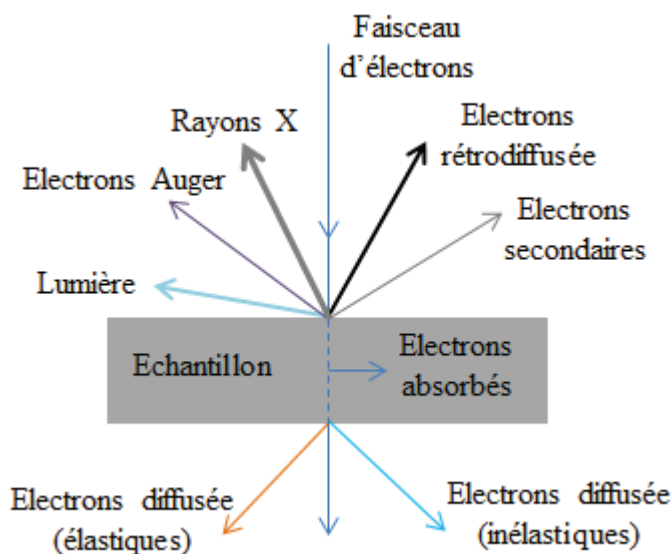


Figure 2.2. Emissions produites lors de l'interaction électrons / échantillon (b) de la mesure du MEB.

La MEB analyse sur des électrons secondaires. Les électrons secondaires sont créés par l'éjection d'un électron faiblement lié d'un atome de l'échantillon par un électron incident. Ces électrons ont une faible énergie cinétique et seuls ceux générés à la surface de l'échantillon peuvent être observés. Ces électrons permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. Ils permettent de former des images de haute résolution.

La MEB peut être utilisée pour analyser des éléments présentés dans un échantillon par l'analyse EDX. Les rayons X émis par l'échantillon sont détectés afin d'analyser les éléments. Les rayons X sont créés par désexcitation d'un atome de l'échantillon suite à son ionisation. L'énergie des rayons X est caractéristique de l'élément et du niveau électronique de chaque élément. Leur détection permet donc d'obtenir des renseignements sur la nature chimique des éléments dans les échantillons. L'EDX permet d'obtenir une analyse élémentaire semi-quantitative de l'échantillon étudié. L'analyse semi-quantitative ne donne pas exactement la concentration d'élément dopé mais elle permet une étude comparative.

Un microscope de type Zeiss-Supra 55 VP FEG et un système EDAX-TSL pour l'analyse EDX ont été utilisés pour réaliser nos études. Le FEG (Field Emission Gun) est un canon à

cathode froide, qui produit des électrons par émission à froid. Ce canon, avec une plus grande densité de courant, permet d'améliorer le rapport signal/bruit et la résolution spatiale, et d'augmenter la durée de vie d'émetteur et la fiabilité par rapport aux dispositifs thermo-ioniques. Les électrons sont accélérés avec une tension de 20kV. Les compositions sont analysées à partir des raies L du tantale et du niobium, la raie K de l'oxygène et la raie L de l'étain.

2.2.2.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) permet d'atteindre une meilleure résolution atomique que la MEB. Cette résolution n'est pas limitée par la longueur d'onde des électrons mais par les aberrations des lentilles magnétiques. Le principe de la MET est la formation d'une image d'un échantillon par des électrons transmis. Un faisceau d'électrons est généré et accéléré par un canon à électrons. Il est ensuite focalisé en direction de l'échantillon par des lentilles magnétiques. Un second système de lentilles magnétiques permet d'agrandir l'image obtenue (Figure 2.3).

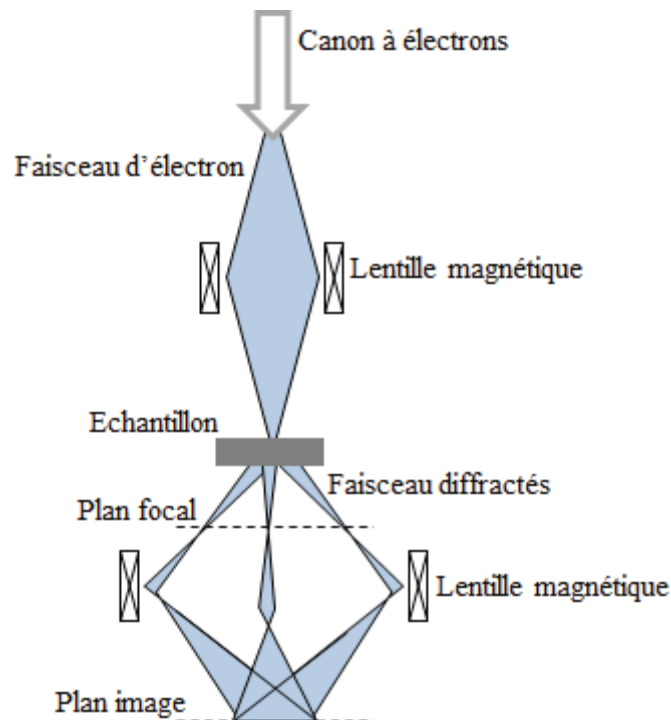


Figure 2.3. Schéma du principe de la mesure de la MET

Dans le cadre de ma thèse, les études MET ont été réalisées sur un microscope de type FEI Tecnai 20F Ultratwin. Puisque la taille de grains de nos échantillons est inférieure à 5 nm, la résolution de la MEB ($> 20\text{nm}$) n'est pas suffisante. La MET a été donc utilisée afin de

déterminer la taille et la morphologie des grains. L'imagerie de MET requiert des échantillons de très faible épaisseur. Une faible quantité de poudre a été dispersée dans l'éthanol par passage aux ultrasons. Après dilution de la suspension initiale, une goutte a été prélevée puis déposée sur une grille carbonée. Les résultats obtenus en MET ont été comparés à ceux obtenus en DRX.

2.3. Spectrométrie photo-électronique X (XPS)

La spectrométrie photo-électronique X (XPS) est une technique d'analyse de surface qui permet d'identifier et de quantifier les éléments présents à la surface du matériau étudié ainsi que de déterminer la nature des liaisons chimiques.

Les analyses XPS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre K-ALPHA équipé d'une source de rayons X d'aluminium ($\text{Al K}_\alpha = 1486,6 \text{ eV}$). Cet appareil est équipé de deux parties : une chambre de préparation à 10^{-8} Pa et une chambre d'analyse à 10^{-10} Pa . L'échantillon est d'abord mis dans la chambre de préparation pompée sous vide jusqu'à 10^{-8} Pa avant d'être passé dans la chambre d'analyse. La chambre d'analyse contient une source d'électrons qui permet une irradiation électronique de l'échantillon ou qui est utilisée afin de compenser les effets de charge dus à l'analyse.

Au cours d'une analyse XPS, des photons (Al K_α) sont envoyés sur l'échantillon à analyser. L'interaction d'un photon X d'énergie $h\nu$ avec un atome ou une molécule conduit à l'ionisation de cet atome ou molécule, ce qui entraîne l'éjection des électrons par l'effet photo-électronique (ou Auger). Les électrons quittent la surface et sont collectés par un analyseur qui en mesure l'énergie cinétique E_c . Le bilan énergétique liant ces deux énergies est défini par la relation :

$$h\nu = E_l + E_c \quad \text{Eq 2.2}$$

où : $h\nu$ est l'énergie du photon incident (avec h : constante de Planck ; ν la fréquence de l'onde associée) et E_l l'énergie de liaison de l'électron avec le noyau.

Lors d'une analyse XPS, des électrons sont éjectés de l'échantillon entraînant, dans un solide, l'apparition d'un potentiel positif. Cet effet de charge ralentit les électrons et modifie leur énergie cinétique. Au niveau du spectre, il se traduit par un décalage en énergie d'une même quantité, de tous les pics. Pour corriger ce phénomène, il faut choisir une énergie de référence qui va permettre d'effectuer un décalage de tous les pics vers une

gamme d'énergie cinétique (ou liaison) plus appropriée. Le carbone de contamination (pic C1s à une énergie de liaison de 284.6 eV) est un élément régulièrement utilisé pour ces corrections.

Chaque énergie de liaison d'un électron est caractéristique de chaque atome. Des processus de désexcitation peuvent également produire des électrons d'Auger : le spectre enregistré fera donc apparaître à la fois des pics de photoélectrons et des pics d'Auger. Les spectres obtenus en classant et comptant les électrons en fonction de l'énergie de liaison donnent des informations chimiques qualitatives et quantitatives de la surface de l'échantillon, sur une profondeur de 10 à 15 nm. Cette technique détecte et identifie tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium. Le logiciel utilisé pour l'acquisition et le traitement des données est le logiciel CASA XPS [160]. Il permet d'étudier : i) Les éléments présentés dans nos échantillons. ii) L'état d'oxydation de Sn et l'évolution de Sn. iii) L'évolution de la concentration de dopage (Ta). iv) L'évolution de concentration de carbone de contamination (voir section 3.1) en fonction de la profondeur d'échantillon. v) L'hypothèse sur les défauts d'oxygène.

2.4. Surface spécifique (S_{BET})

La surface spécifique correspond à la surface totale des grains (surface interne des pores et externe des grains), exprimée en m^2/g . La détermination de la surface spécifique est basée sur le principe des isothermes d'adsorption-désorption de gaz à basse température, selon les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Son principe consiste à déterminer le volume de l'azote adsorbé à la surface d'un échantillon à 77K.

La surface spécifique est calculée selon la formule suivante :

$$S_{BET} = \frac{\sigma \cdot N_a \cdot V_m \cdot 10^{-20}}{m \cdot V_M} \quad \text{Eq 2.3}$$

où σ la masse volumique ; N_a le nombre d'Avogadro ; V_m la volume de la monocouche ; m le masse d'échantillon ; V_M le volume molaire de l'adsorbant.

Les mesures BET ont été réalisées sur l'appareil Micromeritics ASAP 2000.

2.5. Mise en forme des échantillons

2.5.1. Densification des poudres par Spark Plasma Sintering (SPS)

Le SPS est une technique de frittage impliquant l'application simultanée d'un courant électrique continu pulsé et d'une pression uniaxiale. Le chauffage est induit par effet Joule suite au passage d'un courant continu pulsé à travers de la matrice et l'échantillon densifié. Le SPS présente des avantages comme : la vitesse de montée en température rapide, une diminution de la température de frittage, le temps de paliers à T_{\max} court, la compacité élevée. Le frittage SPS permet d'atteindre des compacités supérieures à 95% en 20 minutes contre 20 heures dans le cas des frittages conventionnelles [161].

La densification des poudres a été réalisée à l'aide d'un appareil SPS de type DR Sinterlab de la marque SUMIMOTO/SYNTEX-515S.

Les poudres ont été introduites dans un moule conducteur (en graphite ou en carbure de tungstène (WC)) d'un diamètre de 10 mm, protégés par du papyex (graphite flexible) (Figure 2.4). Le frittage a été effectué à une température T ($T=950^{\circ}\text{C}$ ou 1000°C) pendant 5 minutes avec une pression uniaxiale de 90MPa, sous argon. La mesure de température est faite à l'aide d'un thermocouple de type K positionné dans un trou se trouvant au milieu du moule (pour les températures inférieures à 1000°C).

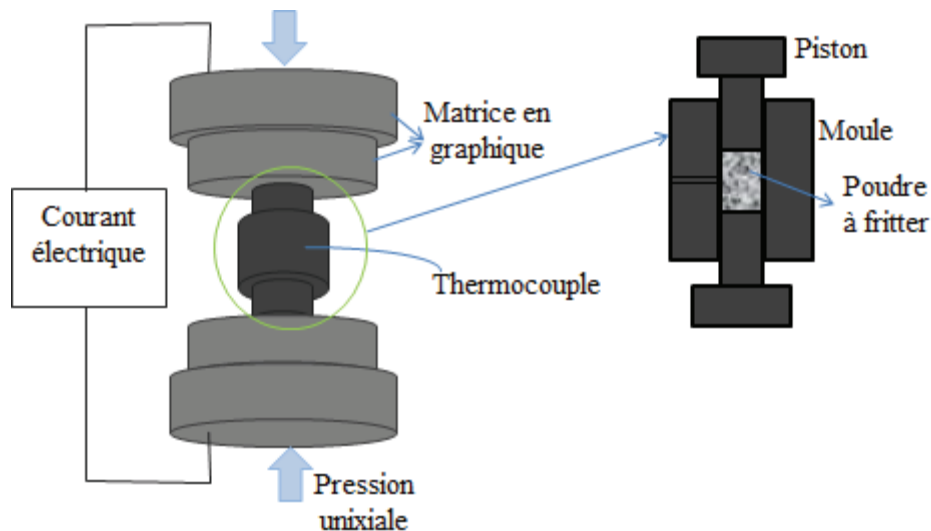


Figure 2.4. Schéma du principe du SPS

Les papiers carbonés (papyex) utilisés pour protéger des échantillons entraînent une contamination des carbonés dans des échantillons densifiés. Pour résoudre ce problème, les

feuilles en tantale ont été utilisées. Toutefois, tous les échantillons obtenus en utilisant des feuilles en tantale ont été cassés. Par conséquent, les papyex à dû être utilisés, mais un traitement thermique à 600°C, sous oxygène a été effectué pour éliminer le carbone de contamination.

L'utilisation de moule en graphite induit des limites de pression de 100 MPa à 120 MPa, et permet de faire des mises en forme à des températures jusqu'à 2000°C. Le moule en WC permet l'application de fortes pressions jusqu'à 700 MPa, avec une température limite à 500°C. La température peut être augmentée si la pression diminue. L'augmentation de la pression, en même temps que la diminution de la température de frittage conduit la réduction de la taille de grains.

2.5.2. Préparation des échantillons pour les caractérisations

Les pastilles densifiées par SPS sont d'abord polies pour enlever les traces de papier carbone. Ensuite, les pastilles sont recuites à 600°C, pendant 6 heures sous oxygène pour éliminer le carbone de contamination afin de réaliser les différentes caractérisations. Elles sont ensuite découpées en formes différentes (barreaux, carrés...) en fonction des mesures physiques dernières (Tableau 2.1).

Mesure thermoélectrique	Forme
Seebeck et résistivité électrique	Barreaux : 2,5mm ($\pm 0,5$) x 9mm ($\pm 0,5$)
Diffusivité thermique	Pastilles avec diamètre 10mm
Effet Hall	Carrés : 5 x 5mm ($\pm 0,5$)
Chaleur spécifique	Morceaux quelques mm

Tableau 2.1. Divers formes des échantillons pour les mesures thermoélectriques

2.6. Caractérisation des propriétés thermoélectriques

2.6.1. Coefficient Seebeck et résistivité électrique

Mesure à basse température : Les mesures du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique à basse température (30k à 300K) ont été réalisées simultanément sur un dispositif monté au laboratoire.

Le principe de mesure du coefficient Seebeck est basé sur la présence d'une tension lorsqu'un matériau est soumis à une différence de température, repose sur la relation suivante :

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} = -\frac{V_c - V_f}{T_c - T_f} \quad \text{Eq 2.4}$$

Une simple technique de la mesure du coefficient Seebeck est la méthode de mesure différentielle avec des thermocouples de type T. L'échantillon est placé entre les deux thermocouples de cuivre/constantan et l'ensemble entre un disque de cuivre et une chaufferette qui produit une différence de température $\Delta T = T_c - T_f$ (Figure 2.5). La température d'échantillon est définie par la température moyenne $T = (T_c + T_f)/2$. La différence de potentiel qu'il génère par la présence de la différence de température ΔT est mesurée entre les deux thermocouples, qui sont serrés entre des feuilles de cuivre et l'échantillon. Deux faces d'échantillon sont recouvertes de laque d'argent pour optimiser les contacts thermique et électrique.

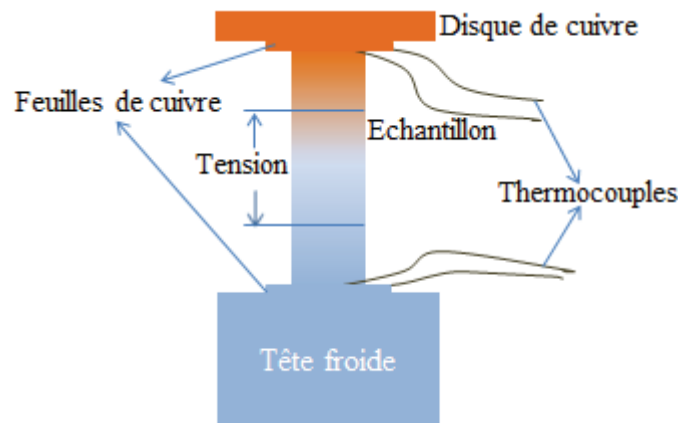


Figure 2.5. Schéma de la mesure du coefficient Seebeck

Les mesures ont été effectuées sous vides à l'aide d'un tube en acier relié avec un système de pompe. Le refroidissement a été assuré par un cryostat à recirculation Gifford-MacMahon. Le programme du cycle de mesure s'effectue par le logiciel de mesure de l'ordinateur. Un gradient de température ($\Delta T = 2,5\text{K}$) est appliqué et la différence de potentiel ΔV suivant est enregistrée. En effet, le coefficient Seebeck mesuré contient le coefficient Seebeck d'échantillon et des fils des contacts. Néanmoins, le coefficient Seebeck des fils est de l'ordre de 1 à 2 $\mu\text{V/K}$ de la température ambiante à basse température, et est compris dans la barre d'erreur de la mesure.

En parallèle avec la mesure du coefficient Seebeck, la résistivité électrique a été mesurée par l'application d'un courant continu $+I$ ou $-I$ (10^{-1} A à 10^{-3} A) par intermédiaire d'une bride des thermocouples, en mesurant la différence de tension en application d'un courant positif et d'un courant négatif. Les mesures de la résistivité électrique sont basées sur la méthode de quatre points. Pour cela, deux contacts ont été réalisés sur l'échantillon par des fils de cuivre (les contacts ont été collés à la laque d'argent pour assurer de bons contacts électriques, avec une distance L). La résistivité électrique est définie selon la formule suivante :

$$\rho = \frac{\Delta V \cdot A}{I \cdot L} \quad \text{Eq 2.5}$$

où : A la section de l'échantillon perpendiculaire au courant.

Mesure à haute température : Le même principe de mesure s'applique aussi bien à haute température. Les mesures ont été réalisées par un dispositif monté au laboratoire avec des thermocouples de type S. Les différences entre la basse température et haute température sont l'environnement de mesure (le cryostat est remplacé par un four) et les contacts par les fils de cuivre ont été remplacés par les fils de platine (la laque d'argent n'est pas utilisée dans ce cas).

Pour les mesures à haute température, il est possible de réaliser sous différentes atmosphères (oxygène, argon, air (1/5 oxygène + 4/5 argon)) par un appareil de mélange du gaz (Brook Instrument), et également de contrôler la pression partielle d'oxygène (de 0,1 ppm à 1 bar) par l'appareil Zyrox.

2.6.2. Effet Hall

Le coefficient de Hall n'intervient pas dans la relation du facteur de mérite ZT (formule 1.13), mais c'est un facteur important pour interpréter les propriétés de transport. Le coefficient de Hall permet de déduire la concentration des porteurs de charge dont dépendent fortement le coefficient Seebeck et la résistivité électrique.

En 1879, Edwin Herbert Hall a observé que lorsqu'un courant I traverse un matériau semi-conducteur qui a lieu dans un champ magnétique \vec{B} , une tension se développe dans le matériau, appelée tension Hall V_H . Cette tension est proportionnelle au courant et au champ magnétique, qui apparaît sur les faces latérales du matériau. Ce phénomène, plus connu

sous le nom d'effet Hall, permet de déterminer la concentration des porteurs de charge à partir du coefficient de Hall, R_H , définie par :

$$R_H = \frac{V_H \cdot d}{I \cdot B} = \frac{\rho_H}{B} \quad \text{Eq 2.6}$$

Où, ρ_H la résistivité de Hall et d l'épaisseur d'échantillon. R_H peut être obtenu par la mesure de la résistivité de Hall à différents champs B . Le principe de la mesure est présenté sur la figure 2.6.

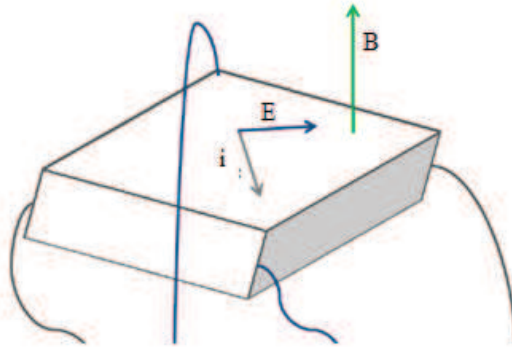


Figure 2.6. Schéma de principe de la mesure de la résistivité de Hall

Les mesures de la résistivité de Hall ont été réalisées avec un système PPMS Quantum Design utilisant une source de courant Keithley 6220 et un nano-voltmètre Keithley 2182. Les échantillons sont en forme carrée de faibles épaisseurs ($d \leq 1\text{mm}$). Quatre contacts sur 4 angles droits ont été collés à l'aide de soudure d'indium (ou laque d'argent) et l'échantillon a été placé sur une plateforme et branché sur le porte-échantillon comme montré sur la figure 2.7. L'échantillon a été placé dans l'appareil PPMS et la mesure a été réalisée sous vide à température ambiante. La résistivité de Hall a été mesurée en fonction du champ magnétique (en montée et en descente), une bobine supraconductrice permet de produire un champ magnétique de -9T à +9T. Le coefficient de Hall (R_H) est déduit à partir de la courbe de la résistivité de Hall tracée en fonction du champ magnétique selon la formule 2.6.

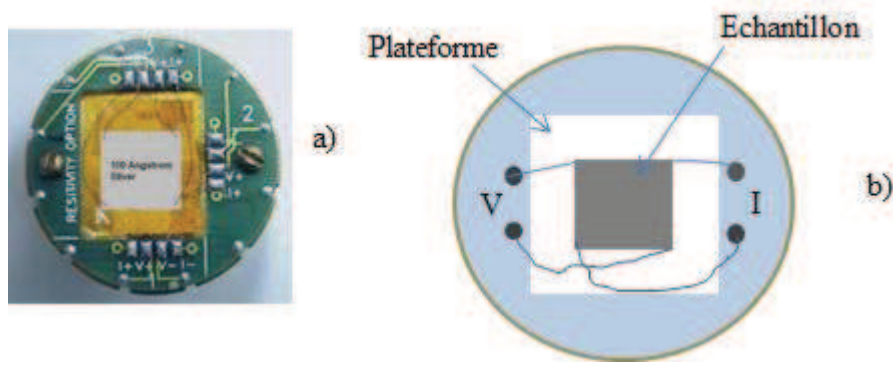


Figure 2.7. Photographie du porte-échantillon (a) et points de contact de mesure de la résistivité de Hall (b).

La concentration des porteurs de charge (n) et la mobilité (μ) sont déterminées à partir du coefficient de Hall, selon des relations suivantes [162]:

$$n = \frac{1}{R_H \cdot e}; \mu = \frac{1}{\rho_H \cdot n \cdot e} \quad \text{Eq 2.7}$$

où e est la charge élémentaire ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C)

2.6.3. Conductivité thermique

La conductivité thermique est un de trois coefficients qui permet d'évaluer les propriétés d'un matériau thermoélectrique, tout comme le coefficient Seebeck et la résistivité électrique (formule 1.13). Dans le cas des mesures du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique, leurs valeurs sont obtenues directement à partir des expériences. Quant à la conductivité thermique, elle n'est pas directement mesurée, mais elle est calculée à partir de la diffusivité thermique (D) et la chaleur spécifique (C_p) selon la relation suivante :

$$\kappa = D \cdot C_p \cdot d \quad \text{Eq 2.8}$$

où d est la densité ($=6,95 \text{ g/cm}^3$).

La mesure de la diffusivité thermique est basée sur la « méthode flash » et la chaleur spécifique peut être déterminée par la méthode de relaxation. Ces deux techniques sont décrites dans les sections suivantes. Par ailleurs, la densité volumique est mesurée par la méthode d'Archimède.

2.6.3.1. Chaleur spécifique

La chaleur spécifique, C_p , est une propriété intrinsèque du matériau. Elle détermine l'énergie nécessaire pour chauffer un matériau de la température initiale T à une autre température $T + dT$. A pression constante, la chaleur spécifique est définie par l'équation suivante :

$$C_p = \lim_{dT \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad \text{Eq 2.9}$$

où dQ est un apport de chaleur qui entraîne une augmentation de température dT .

Les mesures de C_p ont été réalisées sur le dispositif PPMS, qui est déterminé par la méthode de relaxation, développée par Bachmann *et al.* en 1972 [163]. Cette méthode est basée sur l'observation de la relaxation thermique de l'échantillon lorsqu'on lui applique un pulse de chaleur. Elle est bien appropriée aux petits échantillons, de quelques millimètres carrés, dont le temps de diffusivité interne, qui caractérise la rapidité de l'échantillon pour atteindre l'équilibre thermique, est faible.

Les mesures de la chaleur spécifique ont été réalisées à température ambiante. L'échantillon est collé sur une plateforme en alumine à l'aide d'une graisse, pour un bon contact thermique. Cette plateforme est déposée sur un film chauffant, et reliée à un capteur de température. Ce lien se fait par des fils métalliques qui assurent à la fois une connexion thermique entre le bain et la plateforme, et une connexion électrique entre le capteur de température et le porte-échantillon de mesure (Figure 2.8). Avant chaque mesure, un blanc a été réalisé pour connaître C_a , qui représente la chaleur spécifique de la plateforme avec la graisse. Le logiciel du PPMS permet ensuite d'obtenir directement la valeur C_p de l'échantillon par une soustraction entre la valeur mesurée et la valeur blanc.

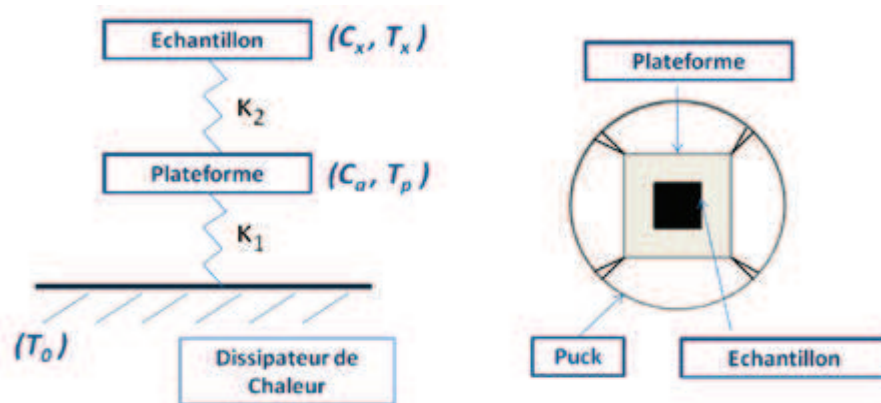


Figure 2.8. Mesure de la chaleur spécifique

2.6.3.2. Diffusivité thermique

La méthode laser flash a été développée par Parker en 1961 [164], ce qui est aujourd'hui reconnue comme la méthode la plus utilisée pour déterminer la diffusivité thermique à haute température. Dans cette technique, une face d'un échantillon de petite dimension est irradiée par un laser qui chauffe celle-ci par une impulsion de chauffage court ($< 1\text{ ms}$). La température sur la face opposée est enregistrée par un détecteur Infrarouge (Figure 2.9). L'impulsion de chauffage provoque une élévation de la température sur la face opposée de l'échantillon en raison de propagation de chaleur. La diffusivité thermique est déterminée selon la relation suivante [164]:

$$D = \frac{1,37.d^2}{\pi^2.t_{1/2}} = 0,1388.\frac{d^2}{t_{1/2}} \quad \text{Eq 2.10}$$

où d est l'épaisseur d'échantillon, $t_{1/2}$ la mi-temps, c'est le temps pour atteindre la moitié de la température maximale.

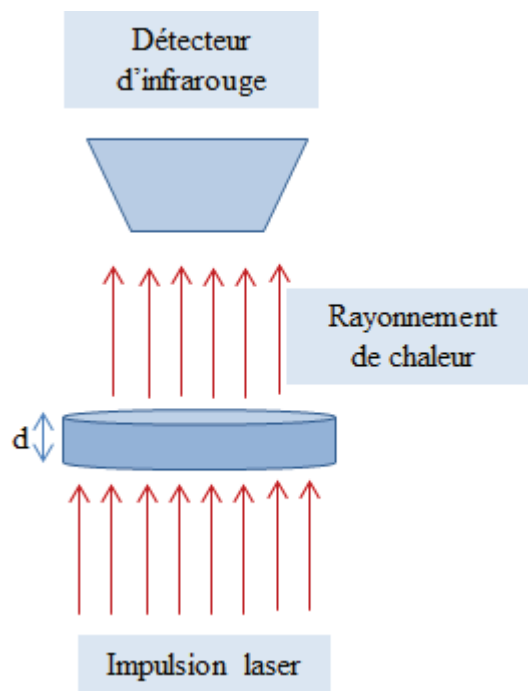


Figure 2.9. Schéma de principe de la méthode laser flash

La formule 2.10 est appliquée dans les conditions isotropes et adiabatiques. Pour atteindre ces conditions, les échantillons à mesurer sont préparés spécifiquement. Dans le cas idéal, l'échantillon est considéré comme un corps noir : i) la surface de l'échantillon absorbe parfaitement la lumière de l'impulsion de chauffage. ii) l'échantillon doit présenter une

haute émissivité ($\varepsilon \approx 1$) pour que le détecteur (InSb) puisse détecter précisément des variations de température après l'impulsion de chauffage.

Les mesures de la diffusivité thermique à haute température ont été réalisées sur l'appareil de Netzsch LFA (Laser Flash Apparatus) 457. Le LFA 457 utilise une puissance et un détecteur d'infrarouge InSb. L'échantillon de forme cylindrique, de faible épaisseur ($< 4\text{mm}$) a été poli pour que les deux faces d'échantillon soient bien parallèles, l'incertitude d'épaisseur est de 5%. Puis, une couche mince de graphite a été déposée sur les deux côtés de l'échantillon pour que l'échantillon soit foncé et opaque. Ensuite, l'échantillon placé dans le porte-échantillon (diamètre 10 mm) a été mis dans le four. Les mesures ont été réalisées sous azote (avec un débit de 60 ml/min) de 300K à 873K à une vitesse de chauffage de 3K/min. La diffusivité thermique est mesurée en fonction de la température, toutes les 50 K et répétée 3 fois à chaque température. Les valeurs de diffusivité thermique sont obtenues à partir de l'évaluation en utilisant le logiciel d'analyse de Netzsch LFA 457.

Chapitre 3. Etude structurale, microstructurale et propriétés thermoélectriques de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$

Ce chapitre est consacré à l'étude de la solution solide (notamment la limite de solubilité) et à la caractérisation des propriétés thermoélectrique des échantillons nanostructurés de la famille $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$.

Dans la première section, nous présenterons la structure cristalline des nano-poudres synthétisées et des échantillons densifiés par SPS. L'affinement Rietveld sur les diffractogrammes de ces échantillons donnera les informations concernant les paramètres de maille et la taille des grains. Puis, la limite de solubilité de Ta dans la solution SnO_2 sera étudiée par les méthodes de l'analyses chimique (ICP), de l'EDX (« Energy dispersive X-rays ») et de Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Dans la deuxième section, les études de la surface permettront d'analyser les états chimiques des éléments dans nos échantillons et également d'estimer la concentration de dopant. Dans cette section, nous vérifierons aussi la présence du carbone lors du frittage SPS, issu d'une contamination lors de la préparation, dans nos échantillons.

En ce qui concerne les propriétés thermoélectriques, la troisième section présentera l'évolution du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique en fonction de la température (à basse température et à haute température). Les mesures de la concentration et de la mobilité des porteurs de charge seront également présentées et corrélées à la résistivité électrique. Le facteur de puissance sera présenté pour détailler l'influence de dopage sur les propriétés thermoélectriques des échantillons. La conductivité thermique, calculée à partir de la diffusivité thermique et de la chaleur spécifique, sera également présentée. Enfin, le facteur de mérite de la série $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,008$) sera présenté.

3.1. Limite de solubilité

3.1.1. Structure cristalline et microstructure

3.1.1.1. Nano-poudres $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$

Les diffractogrammes de rayons X des nano-poudres de la série $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ sont présentés sur la figure 3.1. Cette figure montre clairement que les pics de diffraction de ces poudres sont très larges, ce qui correspond à la taille de quelque nanomètre. On peut constater que tous les échantillons présentent une seule phase quadratique de SnO_2 (JCPDF-72-1147, groupe d'espace $\text{P4}_2/\text{mm}$). Aucune autre phase supplémentaire n'est observée jusqu'à la concentration de dopage en Ta à $x = 0,03$.

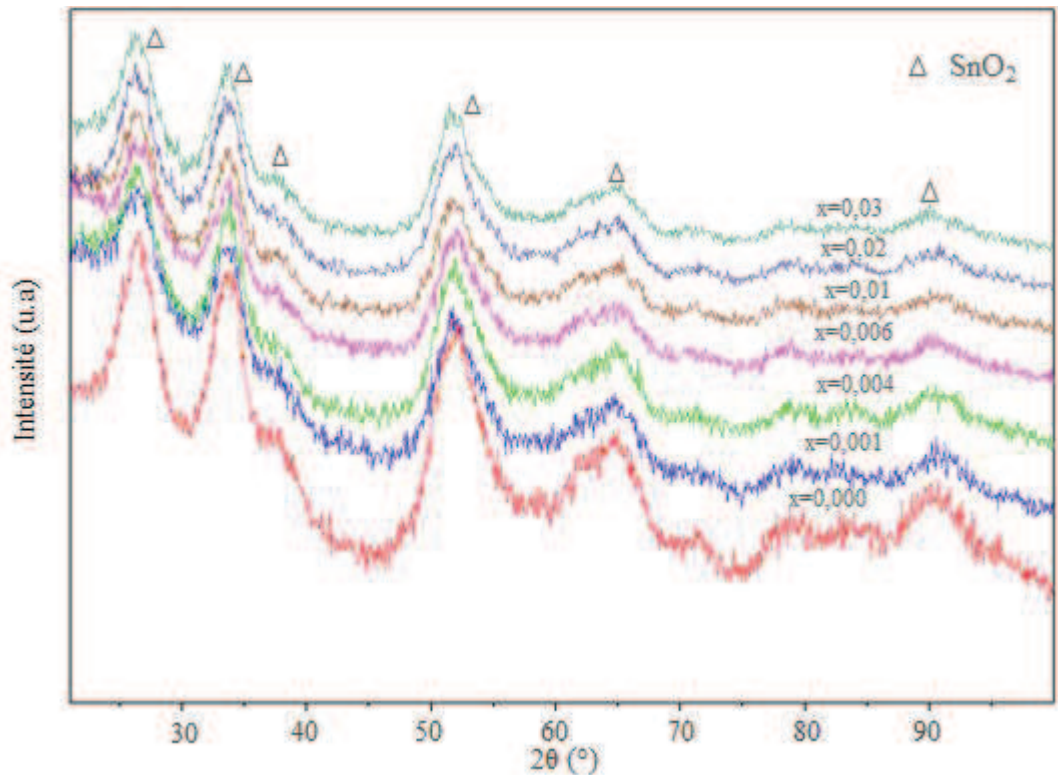


Figure 3.1 Diffractogrammes des rayons X des nano-poudres de série $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$

L'affinement de la structure par la méthode de Rietveld réalisé à partir des diffractogrammes de série $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ permet de déterminer la taille des cristallites et les paramètres de maille de ces composés. Les diffractogrammes ont été bien affinés avec les bons facteurs résiduels obtenus, $R_p < 5$ (Eq.2.2b) et $R_w < 10$ (Eq.2.2c) (Figure 3.2). La taille moyenne des cristallites et les paramètres de maille sont présentés sur le tableau 3.1. La taille des cristallites des tous les échantillons est d'environ 2-3 nm. Les paramètres de maille déterminées sont : $a = 4,703 \text{ \AA}$ et $c = 3,175 \text{ \AA}$ pour l'échantillon SnO_2 non-dopé.

Ces valeurs sont plus faibles que celles rapportées dans la littérature : $a = 4,737 \text{ \AA}$, $c = 3,186 \text{ \AA}$ [165]. Les paramètres de maille déterminés pour les échantillons dopés avec Ta sont légèrement différents de ceux de SnO_2 non-dopé. Cependant, il n'y a aucune évolution nette de ces paramètres en fonction de la concentration de Ta. Ces résultats sont probablement dus aux faits que : (i) La taille des cristallites est très faibles, de 2-3 nm, conduisant à une grande largeur des pics de diffraction. La précision de l'affinement de Rietveld pour les paramètres de maille est donc réduite¹. (ii) Les rayons ioniques de Ta^{5+} (0,78 \AA) et Sn^{4+} (0,83 \AA) sont très proches [166], et avec une faible quantité de dopage, l'influence du dopage sur les paramètres de maille est négligeable. Par conséquent, ces résultats ne nous permettent pas de conclure sur l'incorporation de Ta dans la structure de type SnO_2 .

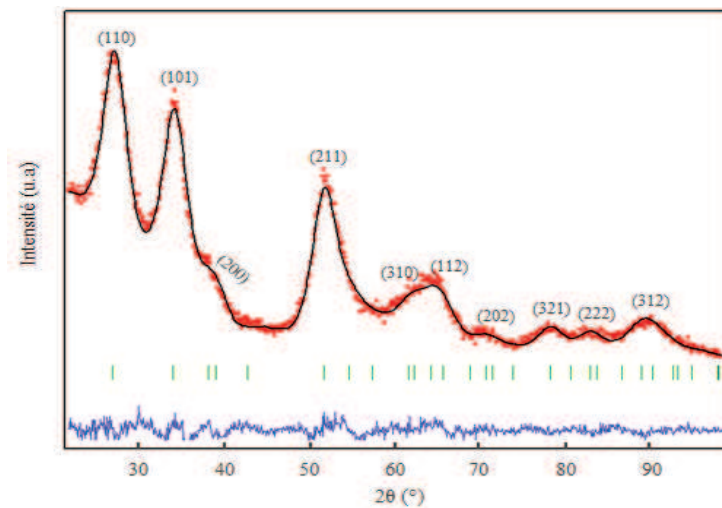


Figure 3.2 Affinement Rietveld de l'échantillon SnO_2 non-dopé

$\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$	Taille de grains	Paramètres de maille	
		a,b	c
$x=0,000$	$2,2 \pm 0,3$	$4,703 \pm 0,002$	$3,175 \pm 0,002$
$x=0,001$	$2,2 \pm 0,4$	$4,687 \pm 0,003$	$3,172 \pm 0,003$
$x=0,004$	$2,2 \pm 0,4$	$4,701 \pm 0,003$	$3,177 \pm 0,003$
$x=0,006$	$2,1 \pm 0,3$	$4,707 \pm 0,002$	$3,179 \pm 0,002$
$x=0,01$	$2,1 \pm 0,5$	$4,697 \pm 0,004$	$3,184 \pm 0,003$
$x=0,02$	$2,2 \pm 0,3$	$4,711 \pm 0,003$	$3,179 \pm 0,003$
$x=0,03$	$2,1 \pm 0,4$	$4,710 \pm 0,003$	$3,182 \pm 0,003$

Tableau 3.1 Taille des cristallites, paramètres de maille des échantillons $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$

$$(0 \leq x \leq 0,03)$$

¹ L'erreur sur le paramètre de maille indiquée dans le tableau 3.1 est l'erreur mathématique de l'affinement

La mesure de la surface spécifique BET a été réalisée sur l'échantillon $\text{Sn}_{0.996}\text{Ta}_{0.004}\text{O}_2$. Au préalable des mesures BET, l'échantillon a été chauffé à 200°C , sous vide, pendant 24h. Pour l'échantillon étudié, une surface spécifique très élevée est obtenue, environ $140 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui est en très bon accord avec la petite taille des cristallites. Cette valeur est plus grande que celles des matériaux à base de SnO_2 reportés dans les littératures, par exemple, $127 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les particules de 5 nm [167] et $52 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les particules de 10-15 nm [168]. Par conséquent, on peut confirmer qu'une petite taille des cristallites correspond à une surface spécifique plus grande.

La microstructure des nano-poudres étudiée par la MET permet de connaître la cristallinité de ces échantillons et également d'estimer la taille des particules. La Figure 3.3 montre les images MET d'échantillon $\text{Sn}_{0.97}\text{Ta}_{0.03}\text{O}_2$, les particules sont régulières (Figure 3.3.a) et bien cristallisées (Figure 3.3.b) avec une taille moyenne des grains de 3 nm. Ce résultat correspond bien à celui estimé par l'affinement Rietveld.

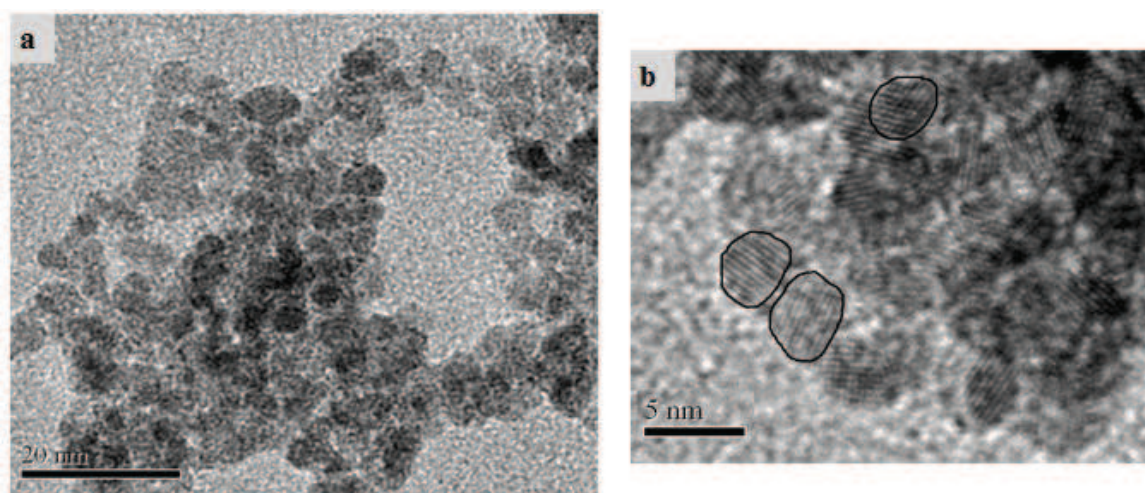


Figure 3.3 Images de la MET d'échantillon $\text{Sn}_{0.97}\text{Ta}_{0.03}\text{O}_2$ à faible résolution (a) et à HR-MET (b)

Les résultats de la MET et de la surface BET nous permettent de conclure que la poudre synthétisée est bien cristallisée et la taille moyenne des grains est d'environ 3 nm.

3.1.1.2. Echantillons densifiés $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ par SPS

Les nano-poudres ont été mises en forme par la méthode de frittage SPS. Dans un premier temps, tous les échantillons ont été densifiés à 950°C , pendant 5 minutes, sous argon, avec une vitesse de montée en température de $100^\circ\text{C}/\text{min}$ [169][170]. La Figure 3.4 montre la variation de la dérivée du déplacement des pistons et de la température de frittage en

fonction du temps de frittage. Cependant, nous avons remarqué que lorsque la concentration de Ta est supérieure à $x = 0,006$, la dérivée du déplacement diminue, ce qui correspond à une diminution de la compacité des échantillons frittés (Tableau 3.2). Cela signifie que l'addition de Ta diminue la vitesse de frittage du SnO_2 . La température de frittage est donc ajustée à 1000°C au lieu de 950°C pour les échantillons dopés dont la teneur en Ta est supérieure à $x = 0,006$.

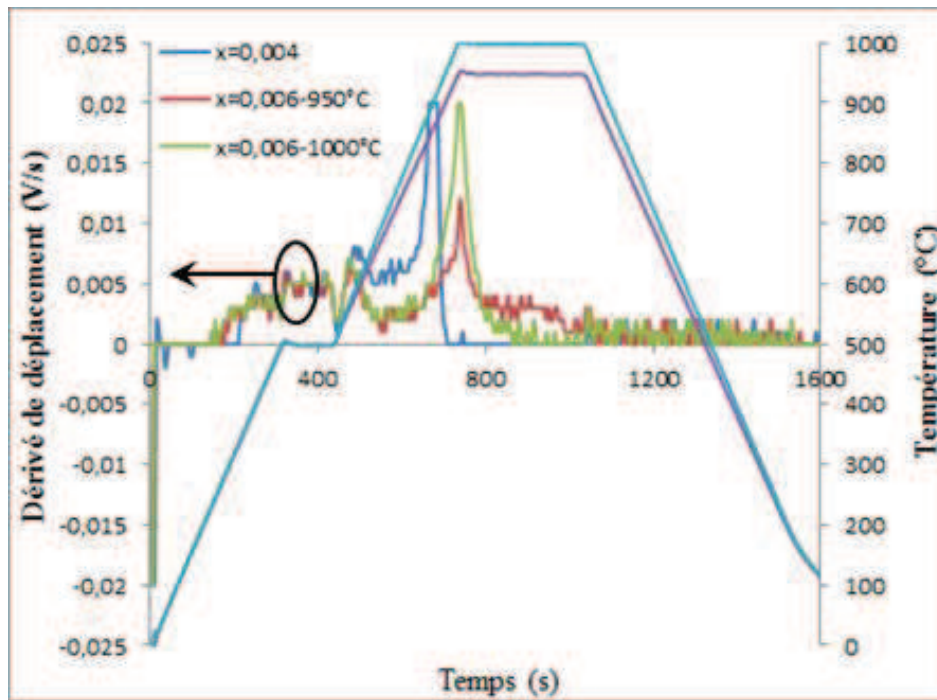


Figure 3.4 Variation de la dérivée de déplacement et de la température de frittage en fonction du temps

Le tableau 3.2 montre la compacité des échantillons densifiés par SPS à deux températures de 950°C et de 1000°C . La compacité des échantillons diminue en fonction de la concentration de dopage de Ta. Pour l'échantillon SnO_2 non-dopé, la compacité est d'environ 97%, ce résultat est plus élevé que la valeur rapportée par Wu *et al.* [170] pour la poudre de SnO_2 (94,4%). Pour un frittage à 1000°C , les compacités des échantillons $\text{Sn}_{0,994}\text{Ta}_{0,006}\text{O}_2$ et $\text{Sn}_{0,99}\text{Ta}_{0,01}\text{O}_2$ sont de 95,9% et 92,1%, respectivement. Ces valeurs sont plus faibles que celle de SnO_2 non-dopé, néanmoins, elles sont bien plus élevées par rapport à la compacité du SnO_2 non-dopé (54%) densifié par voie classique (1400°C , 2h, sous air).

$\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$	Compacité (%)	
	Température de frittage	
	950°C	1000°C
x=0,000	97,1 (0,5)	-
x=0,001	96,4 (1,1)	-
x=0,004	96,9 (0,8)	-
x=0,006	90,5 (2,8)	95,9 (0,6)
x=0,01	83,4 (0,6)	92,1 (0,5)

Tableau 3.2 Compacité des échantillons denses dopés avec Ta aux différentes températures de frittage, 950°C et 1000°C

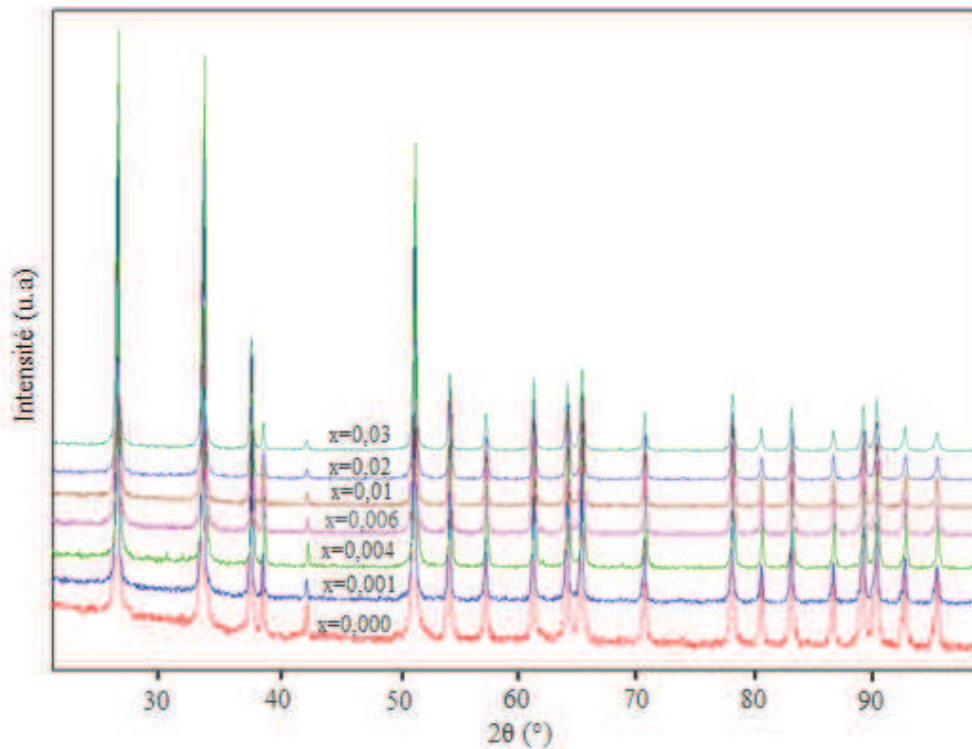


Figure 3.5 Diffractogrammes des rayons X des échantillons $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$

Les diffractogrammes de rayons X pour ces échantillons sont présentés sur la figure 3.5. Nous observons qu'il y a uniquement une phase tétragonale (JCPDF-72-1147) de SnO_2 pour tous les échantillons, comme dans les cas des nano-poudres synthétisées. Néanmoins, la largeur des pics est très fortement diminuée, ce qui indique une augmentation de la taille des grains. Il n'y a pas de phase secondaire constatée dans ces échantillons même lorsque la concentration de dopage de Ta est de 3%. Ce résultat ne correspond pas au résultat rapporté sur SnO_2 dopé Nb par Brito *et al.*[169]. Dans ce travail, Brito a rapporté que la

limite de solubilité de Nb est environ de 2,5%. Afin de comprendre cette différence, nous allons étudier, en détail, la limite de solubilité de solution solide de Ta-SnO₂ (voir la section 1.3).

La taille des grains et les paramètres de mailles des composés sont déterminés par la méthode d'affinement Rietveld. Les diffractogrammes ont été bien affinés avec des facteurs $R_p < 10$ (Eq.2.2b), $R_w < 15$ (Eq.2.2c) (Figure 3.6). Les résultats sont présentés sur le Tableau 3.3.

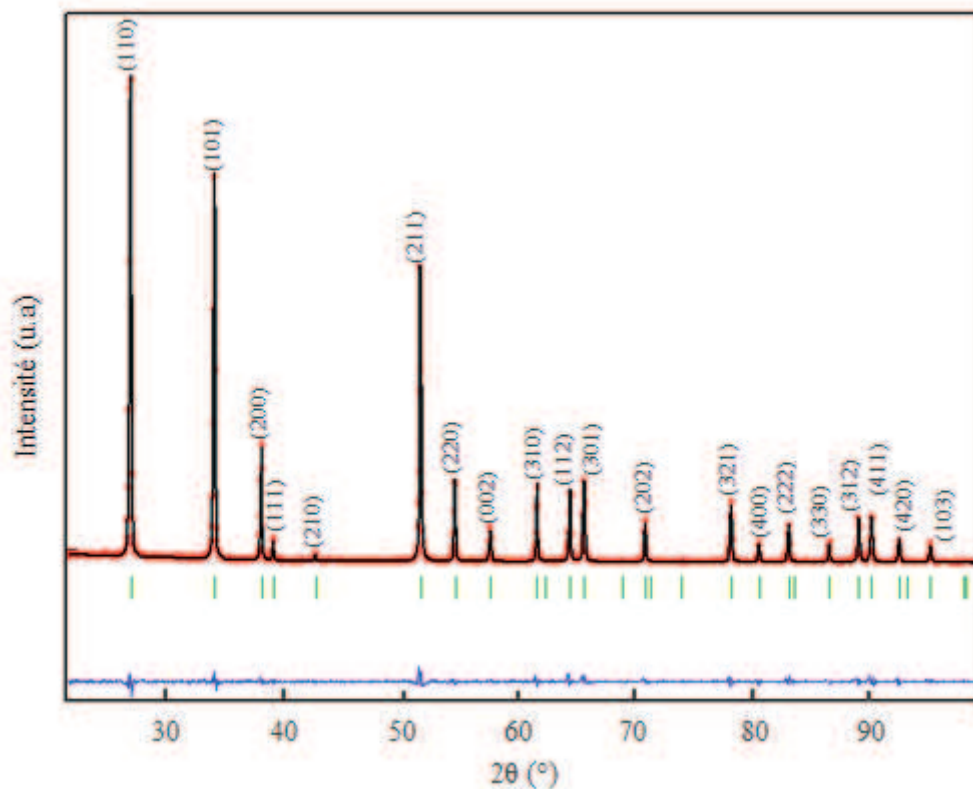


Figure 3.6 Affinement Rietveld de l'échantillon SnO₂ non-dopé

La taille des grains de SnO₂ non-dopé est l'ordre de 60 nm et la taille des grains diminue avec la teneur de dopage en Ta. Pour les échantillons dopés à un taux inférieur à $x = 0,01$, la taille des grains est d'environ 50 à 60 nm. Pour les échantillons dopés avec un taux supérieur à $x = 0,01$, la taille des grains diminue et est d'environ 40-50 nm. Bien que l'addition de dopage de Ta diminue la compacité des échantillons elle inhibe également la croissance de la taille des grains lors du frittage. L'addition du Ta permet donc de diminuer la taille des grains de SnO₂, ce résultat est similaire avec le résultat reporté par Brito pour le dopage en Nb [169]. Dans ce travail, Brito a observé que l'addition de Nb permettait d'inhiber la croissance des grains de SnO₂ et la taille des grains était presque constante

lorsque la concentration de dopage atteignait la limite de solubilité. De même, en analysant les résultats pour le dopage en Ta, listés dans le tableau 3.3, on constate que la taille des grains de ces échantillons est presque constante pour les échantillons après $x = 0,01$; ce fait semble indiquer que la limite de solubilité de Ta dans SnO_2 de nos échantillons pourrait être inférieure à $x = 0,01$.

Le tableau 3.3 regroupe les paramètres de maille déterminés pour les échantillons densifiés de série $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$. Nous pouvons observer que ces paramètres de maille ($a = 4,725 \text{ \AA}$, et $c = 3,179 \text{ \AA}$) restent quasi-constants pour tous les échantillons. Nous n'avons pas une claire explication pour cet effet, parce que: (i) si la limite de solubilité était inférieure à $x = 0,01$, alors nous devrions observer les impuretés de Ta après la densification par SPS, en raison de la croissance cristalline lors du frittage (sauf si la taille des grains des impuretés est de quelques nm); (ii) si la limite de solubilité était supérieure à $x = 0,01$, la taille des grains est suffisamment élevée (de 40 à 60 nm) pour révéler la variation des paramètres de maille de SnO_2 . Il est possible qu'une partie des ions Ta soit rentrée dans les sites interstitiels cristallographiques ou que les impuretés (telles que Ta_2O_5 -JCPDF-89-2843) sont de taille nanométrique (inférieure à 10 nm, même après SPS). Afin de clarifier ces résultats des expériences supplémentaires ont été réalisées (voir la section 1.3).

$\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$	Taille de grains (nm)	Paramètres de maille (\AA)	
		a,b	c
$x=0,000$	60 ± 5	$4,724 \pm 0,002$	$3,183 \pm 0,002$
$x=0,001$	60 ± 5	$4,725 \pm 0,003$	$3,178 \pm 0,003$
$x=0,004$	58 ± 7	$4,727 \pm 0,003$	$3,179 \pm 0,003$
$x=0,006$	53 ± 4	$4,726 \pm 0,002$	$3,179 \pm 0,002$
$x=0,01$	46 ± 6	$4,726 \pm 0,003$	$3,179 \pm 0,003$
$x=0,02$	44 ± 5	$4,727 \pm 0,003$	$3,178 \pm 0,003$
$x=0,03$	46 ± 5	$4,726 \pm 0,003$	$3,179 \pm 0,003$

Tableau 3.3 Taille des cristallites, paramètres de maille des échantillons densifiés $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,03$)

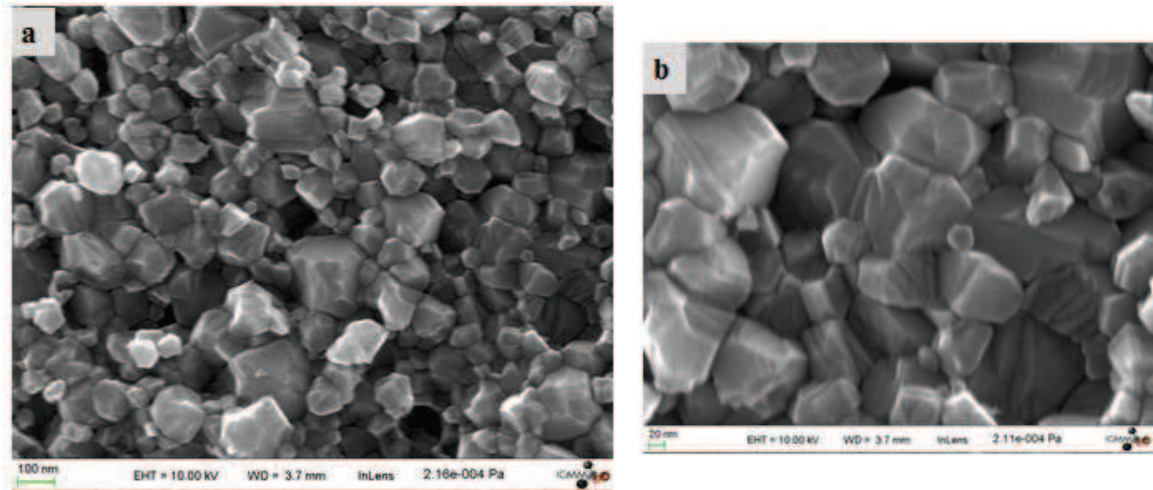


Figure 3.7 Images MEB d'échantillon $\text{Sn}_{0.996}\text{Ta}_{0.004}\text{O}_2$ à différents grossissements

La microstructure des composés a été étudiée par MEB. Les images MEB de l'échantillon $\text{Sn}_{0.996}\text{Ta}_{0.004}\text{O}_2$ sont présentées sur la figure 3.7. La morphologie observée des échantillons frittés confirme une densité élevée. On peut constater que la taille de grains est assez dispersée, mais la taille de grains moyenne est d'environ 40-60 nm, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus par l'étude DRX.

3.1.2. Analyse de la teneur de Ta

3.1.2.1. Analyse chimique

L'analyse chimique ICP a été utilisée afin d'étudier l'évolution de la teneur de Ta dans les échantillons SPS broyés. Les résultats sont tout à fait compatibles, comme présenté sur la figure 3.8.

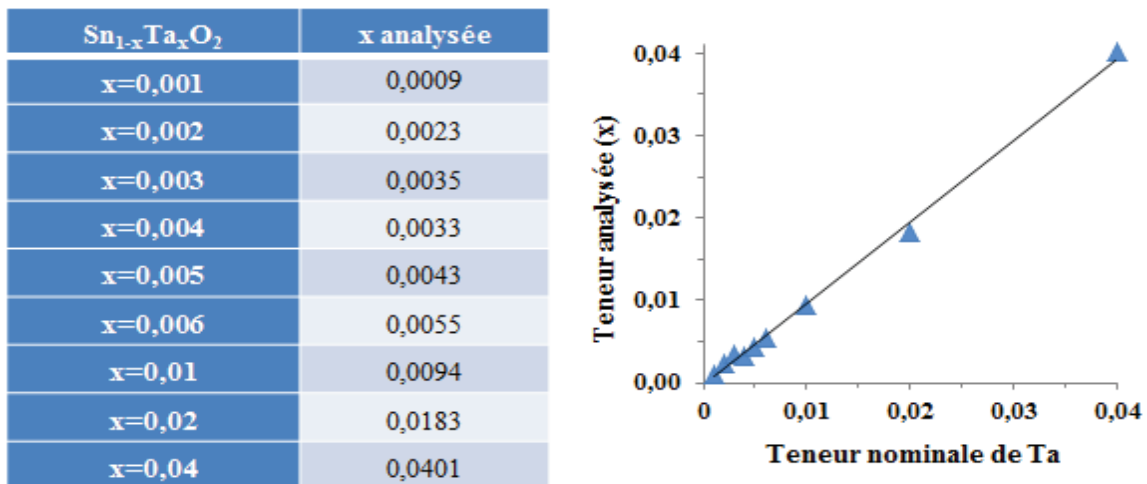


Figure 3.8 Teneur analysée ICP de Ta en fonction de la teneur nominale des échantillons $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,04$)

On peut constater clairement que les teneurs analysées des échantillons sont presque les mêmes que celles nominales sauf pour les échantillons dopés avec faible concentration de Ta, comme dans les cas de $x = 0,003$ et $x = 0,004$. Cependant, il faut préciser que l'analyse ICP ne donne que des informations sur la teneur globale de Ta dans les échantillons dopés, mais ne permet pas de distinguer si ces atomes de Ta sont incorporés dans le réseau SnO_2 .

3.1.2.2. Analyse EDX

En parallèle d'analyse chimique ICP, l'analyse EDX a été effectuée sur les barreaux densifiés par SPS afin de vérifier la présence de Ta dans les échantillons. Chaque échantillon a été analysé sur plusieurs points de surface pour vérifier la dispersion de Ta en surface de ces échantillons.

Le spectre EDX d'échantillon $\text{Sn}_{0,99}\text{Ta}_{0,01}\text{O}_2$ est présenté sur la figure 3.9. L'analyse EDX montre la présence de l'étain, l'oxygène et le tantale dans cet échantillon.

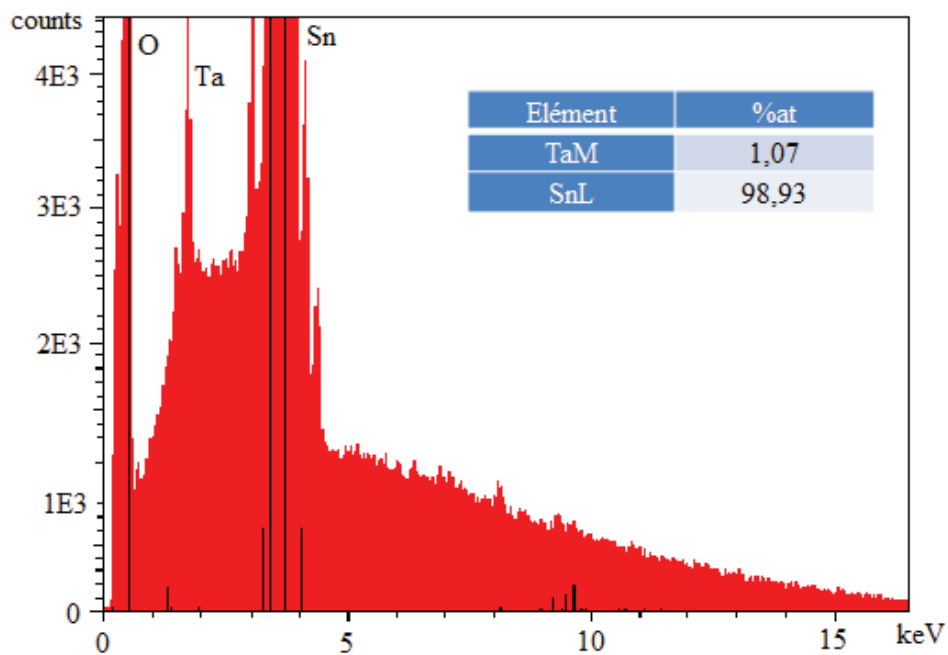


Figure 3.9. Spectre EDX d'échantillon $\text{Sn}_{0,99}\text{Ta}_{0,01}\text{O}_2$

La dispersion de Ta en surface a été étudiée sur l'échantillon $x = 0,01$. La teneur de Ta a été analysée à dix points différents, choisis par hasard (Figure 3.10). La teneur de Ta aux dix points est tombée autour de 0,01. A partir de ce résultat, nous avons conclu que la dispersion de Ta en surface est homogène.

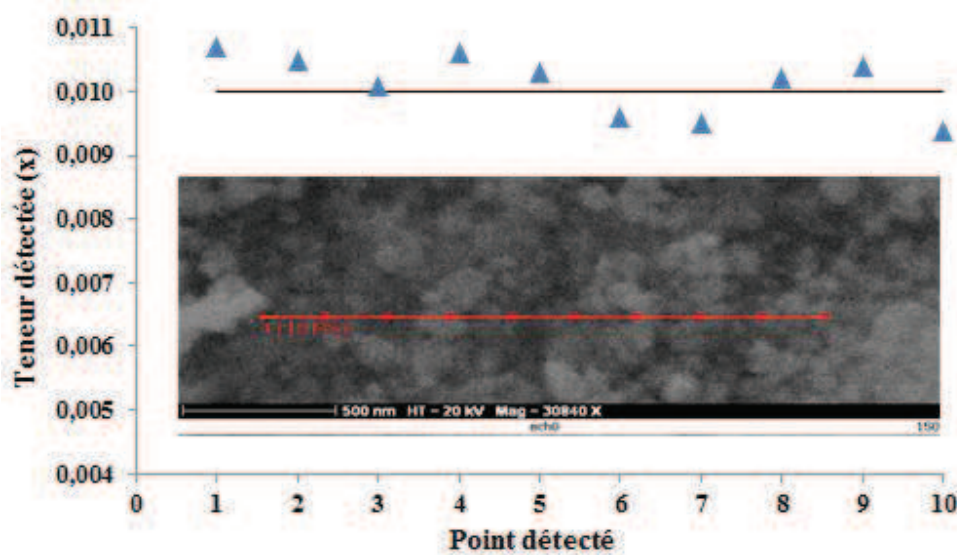


Figure 3.10. Analyse EDX sur 10 points de la surface de l'échantillon $x = 0,01$

L'évolution de la teneur détectée de Ta des échantillons dopés en fonction de la teneur nominale est présentée sur la figure 3.11. La teneur détectée de Ta augmente en fonction de la teneur nominale. Pour les échantillons $x \leq 0,01$, la teneur détectée de Ta est plus faible que celle nominale. Par contre, la teneur détectée de Ta est plus grande que celle nominale pour les échantillons $x \geq 0,01$. Ceci peut indiquer qu'il y a plus de Ta en surface qu'en volume pour les échantillons dopés supérieurs à 0,01.

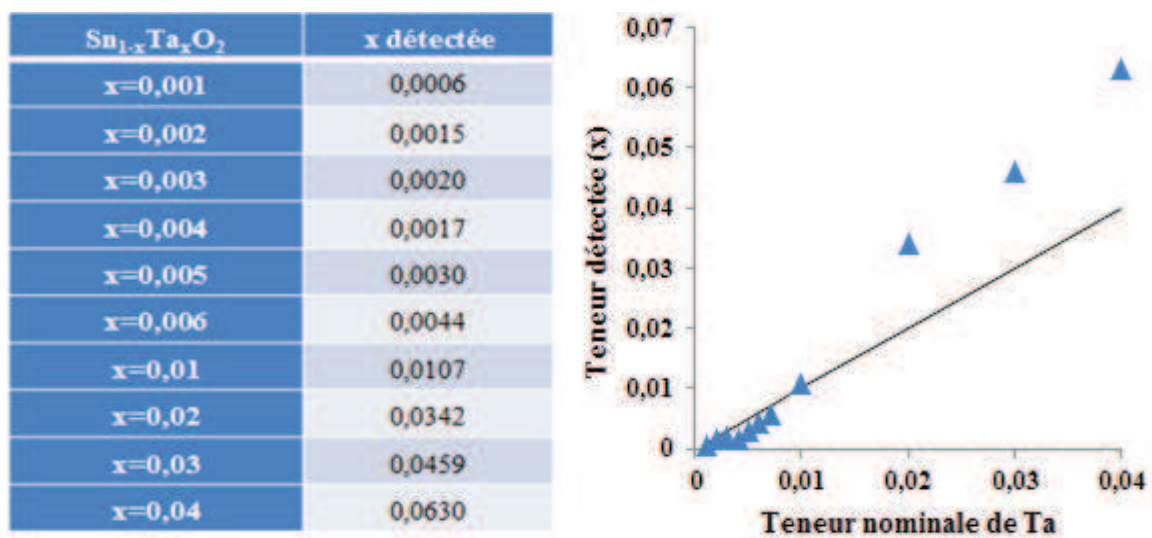


Figure 3.11. Teneur détectée de Ta en fonction de la teneur nominale des échantillons $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ ($x = 0 \div 0,04$)

A partir de ce résultat et le résultat d'affinement Rietveld (section 1.1.2), on peut se poser la question suivante : « Quelle est la limite de solubilité de Ta dans SnO_2 ? ». La limite de

solubilité suggérée par la DRX (absence d'impuretés) semble environ 0,03 alors que l'analyse EDX indique une limite de solubilité inférieure à 0,01.

Afin de répondre cette question, des études supplémentaires ont été effectuées et présentées dans la partie suivante.

3.1.3. Limite de solubilité

La teneur mesurée de Ta dans ces échantillons évolue en fonction de la concentration nominale (Section 1.2). Cependant, la teneur détectée est plus élevée que celle nominale pour les teneurs en Ta $x \geq 0,01$, notamment pour $x = 0,04$ où une augmentation de 50% a été observée. De plus, les paramètres de maille restent presque constants pour tous ces échantillons (Section 1.1.2). Nous n'avons pas d'explication claire à ce moment, parce que: (i) si la limite de solubilité est inférieure à $x = 0,01$, nous devrions observer des impuretés contenant du Ta par DRX sur les échantillons densifiés par SPS (sauf si la taille des grains des impuretés est très faible ou bien dans le cas d'une impureté mal cristallisée); (ii) si la limite de solubilité est supérieure à $x = 0,01$, la taille des grains était assez élevée (50 - 60 nm) pour révéler la variation des paramètres de maille. L'analyse par ICP de certains échantillons frittés a montré que la teneur de Ta était proche de celle nominale. Afin de clarifier ce comportement, des expériences supplémentaires ont été réalisées. Les nanopoudres synthétisées ($x = 0,008$; $0,01$; $0,04$; $0,2$) ont été mis en forme de barreaux et chauffées à très haute température (1400°C pendant 12 heures, sous air). Le traitement thermique à haute température conduit généralement à une augmentation de la taille des grains. Lorsque la taille des grains augmente, la largeur des pics de diffraction de SnO_2 diminue ainsi que l'intensité des pics de Ta_2O_5 augmente. Cela peut permettre d'observer la présence d'impureté par DRX ou MEB.

L'analyse par diffraction de rayons X a été effectuée sur les échantillons synthétisés et les échantillons frittés. Pour les diffractogrammes des échantillons synthétisés, nous n'avons pas observé de pics d'impuretés, il n'y a que la phase tétragonale de SnO_2 bien que la concentration de dopage atteint $x = 0,2$.

La figure 3.12 montre les diffractogrammes des échantillons $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ frittés ($x = 0,01$; $0,04$; $0,2$). Pour les échantillons dopés avec $x = 0,04$ et $0,2$, des pics supplémentaires apparaissent sur ces diffractogrammes. Les nouvelles phases correspondent à deux phases : Ta_2O_5 -orthorhombic et Ta_2O_5 -triclinique (JCPDF-89-2843). Les pics de Ta_2O_5 ne

représentent qu'une faible quantité pour l'échantillon $\text{Sn}_{0.96}\text{Ta}_{0.04}\text{O}_2$, l'intensité de ces pics augmente fortement pour l'échantillon $\text{Sn}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_2$.

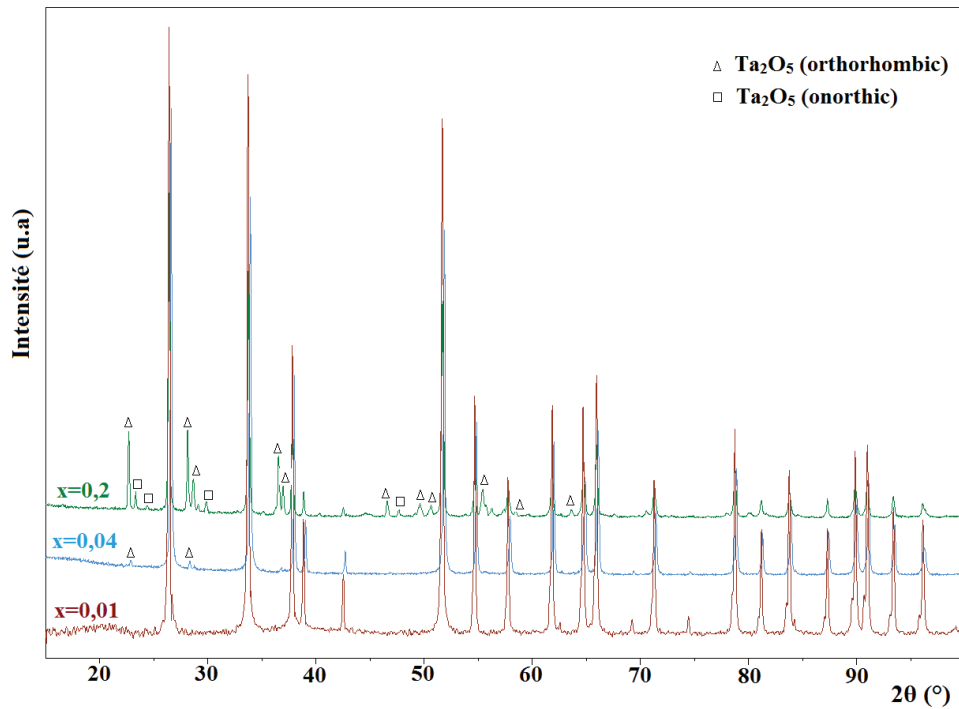


Figure 3.12. Diffractogrammes des échantillons $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ recuits à 1400°C , 12h sous oxygène ($x = 0,01 ; 0,04 ; 0,2$)

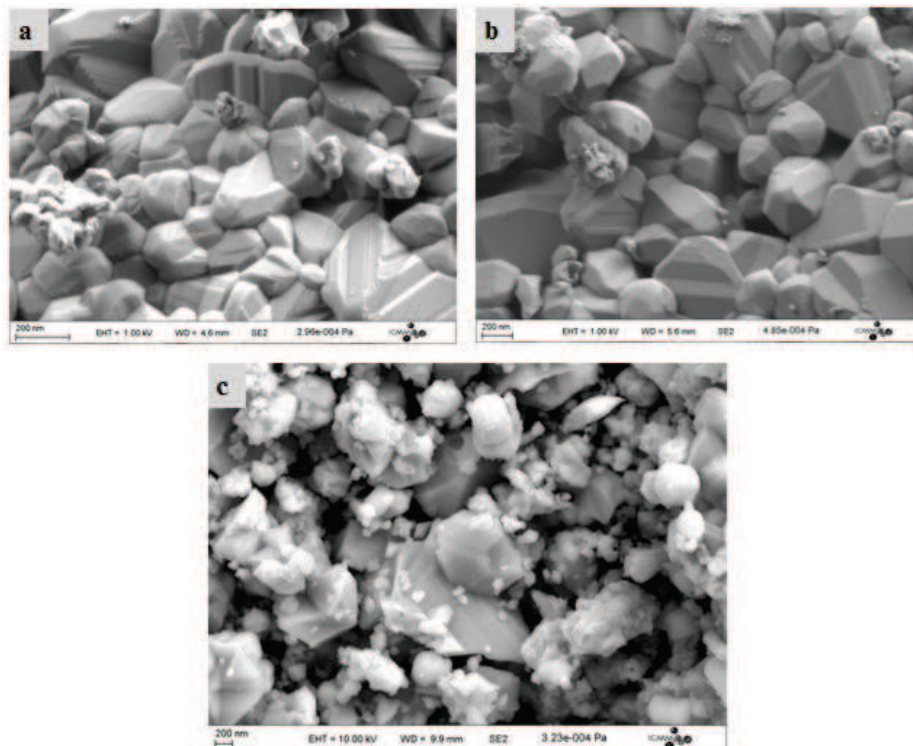


Figure 3.13. Image MEB des échantillons recuits à 1400°C : $x = 0,01$ (a), $x = 0,04$ (b) et $x = 0,2$ (c)

Les images MEB de ces échantillons sont montrées sur la figure 3.13. Sur ces images, on peut observer plusieurs petits grains autour des gros grains, en particulier pour les échantillons avec $x = 0,2$. La taille de gros grains est plus de 200 nm, tandis que la taille de petits grains est de moins de 10 nm pour les échantillons $x = 0,01$ et $0,04$. Afin d'identifier les petits grains et les gros grains, l'analyse EDX-MEB a été effectuée sur ces échantillons.

Pour chaque échantillon, les analyses EDX ont été effectuées sur deux zones, une zone avec les gros grains en majorité (zone G) et l'autre zone contenant en grande partie les petits grains (zone P). Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.4. La teneur de Ta détectée des zones P et G est différente, la teneur de Ta des zones P est beaucoup plus élevée par rapport à celle des zones G, on peut ainsi supposer que les petits grains correspondent à Ta_2O_5 et les gros grains sont SnO_2 . Pour l'échantillon $\text{Sn}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_2$, l'écart entre deux zones P et G est très grand : $x = 0,047$ pour la zone G et $x = 0,556$ pour la zone P. Les résultats obtenus montrent que la taille des grains de Ta_2O_5 est très faible, moins de 10 nm pour les échantillons $x = 0,01$ et $0,04$, alors que la taille des grains de SnO_2 est plus de 200 nm. Cela explique la difficulté d'observer des impuretés par diffraction de rayons X dans les échantillons frittés par SPS. A partir de ces résultats, nous concluons que la limite de solubilité est inférieure à $x = 0,01$.

Élément	$x = 0,01$		$x = 0,04$		$x = 0,2$	
	% at.	% at.	% at.	% at.	% at.	% at.
	(zone G)	(zone P)	(zone G)	(zone P)	(zone G)	(zone P)
Sn	98,49	96,4	94,36	91,71	95,33	44,45
Ta	1,51	3,6	5,64	8,29	4,67	55,55

Tableau 3.4. Pourcentage des éléments des échantillons $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ recuit à 1400°C , 12h sous oxygène ($x = 0,01$; $0,04$; $0,2$)

3.2. Etude de la surface des échantillons par XPS :

3.2.1. Spectre général

Un spectre général est obtenu en collectant et en comptant les électrons émis en fonction de leur énergie cinétique. Le spectre général permet de voir l'ensemble des éléments présents dans nos échantillons. L'indexation a été effectuée sur tous les pics, que ce soit des pics XPS ou des pics Auger.

Pour chaque mesure, nous avons enregistré les zones spectrales correspondantes aux éléments (avec les pics plus intenses) dans nos échantillons : Sn 3d, Sn 3p, Sn 4d, Ta 4f, Ta 4d, C 1s et O 1s [171]. Le spectre général est similaire pour tous les échantillons, la figure 3.14 présente le spectre général XPS pour l'échantillon avec $x = 0,003$. Tous les pics sont indexés par les éléments principaux, tels que Sn, Ta, O, sauf le pic C 1s. Le pic C 1s peut être lié à la présence du carbone de contamination, par exemple suite au frittage SPS, ce qui sera confirmé dans la partie suivante. L'état chimique de l'étain a été étudié sur les pics Sn3d.

Dans le cas du Ta, le pic le plus intense Ta 4f est généralement utilisé pour l'analyse par XPS. Cependant, le pic Ta 4f avec l'énergie de liaison d'environ 22eV à 24eV et dans le même domaine d'énergie que le pic Sn 4d ($\sim 25\text{eV}$). Pour cette raison, le pic Ta 4d à 230,6eV a été utilisé pour l'analyse [172].

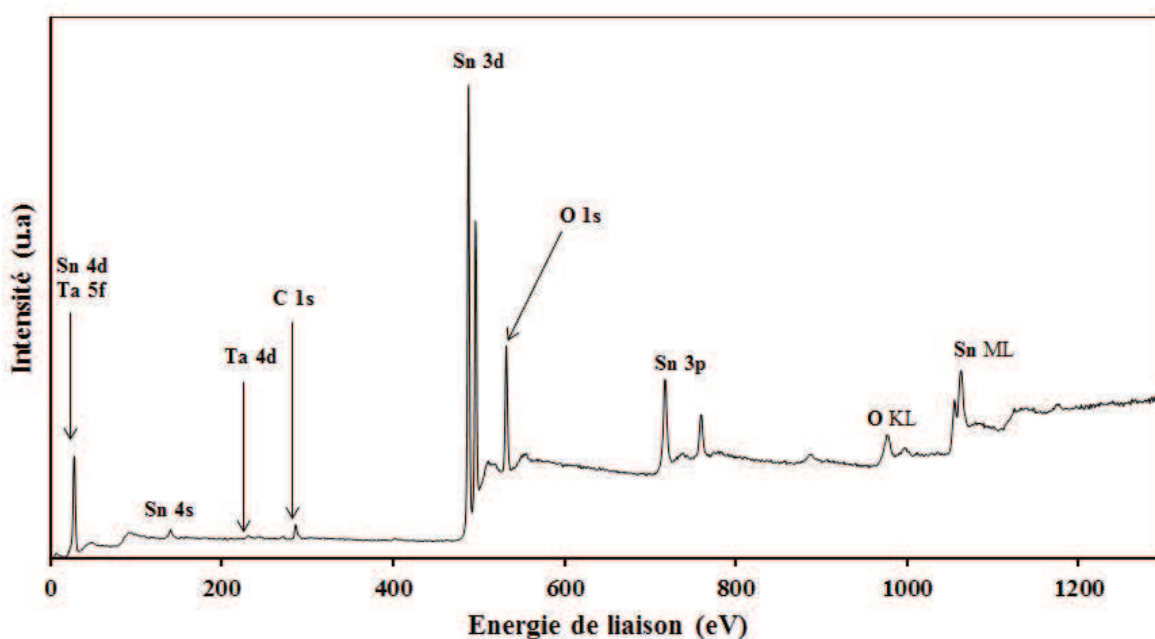


Figure 3.14. Spectre XPS général d'échantillon $\text{Sn}_{0.97}\text{Ta}_{0.03}\text{O}_2$

3.2.2. Etat d'oxydation de Sn

L'étude des spectres de l'étain Sn 3d met en évidence la présence des pics XPS relatifs à l'étain Sn 3d_{3/2} ($\sim 494,7\text{ eV}$) et Sn3d_{5/2} ($\sim 486,3\text{ eV}$) [171]. La déconvolution du pic Sn 3d montre le pic de Sn 3d_{5/2} à 487 eV, cette valeur est correspond à la présence d'élément Sn^{4+} . Bien que les pics de Sn^{4+} et Sn^{2+} sont très proches (Sn^{4+} : 486,6 eV; Sn^{2+} : 485,9 eV), la présence uniquement d'ion Sn^{4+} sera confirmée par étude du spectre de bande de valence dans la section 3.2.6.

Sur la figure 3.15, un déplacement des pics vers des faibles énergies de liaison des échantillons de la série $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ a été observé, ce déplacement peut être expliqué par le changement du niveau de Fermi (ou l'évolution de la concentration des porteurs de charge), ce qui a été auparavant trouvé sur les couches minces SnO_2 dopé Ta [172] ou sur les poudres SnO_2 dopé Sb, Nb [173]. Avec le dopage de Ta^{5+} , qui joue un rôle de donneur d'électrons, le niveau de Fermi est déplacé vers hautes énergies, en raison du dopage près de la bande de conduction. Donc nous avons observé le déplacement des pics vers les faibles énergies de liaison.

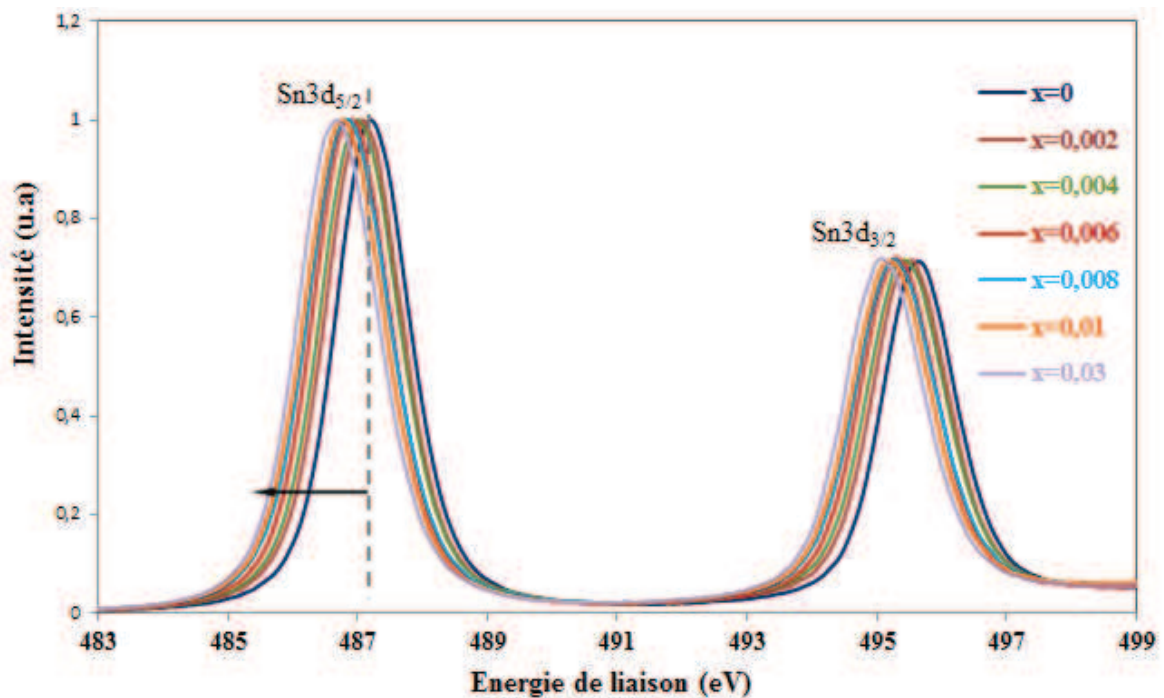


Figure 3.15. Spectres XPS Sn 3d des échantillons de la série $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$

Pour vérifier la dispersion de Sn dans l'échantillon dopé Ta $x = 0,004$, nous avons effectué des abrasions en utilisant un faisceau des ions Ar^+ avec des temps de bombardement = 0s, 5s, 10s, 15s, 20s correspondant à des épaisseurs enlevées des couches de surface d'environ $d = 0\text{nm}$; $12,5\text{nm}$; 25nm ; $37,5\text{nm}$; 50nm . La figure 3.16 présente les pics de Sn3d de l'échantillon abrasé en fonction du temps. L'intensité des pics est inchangée (sauf le premier pic qui est influencé par un effet de charge), donc la dispersion de Sn dans cet échantillon apparaît homogène.

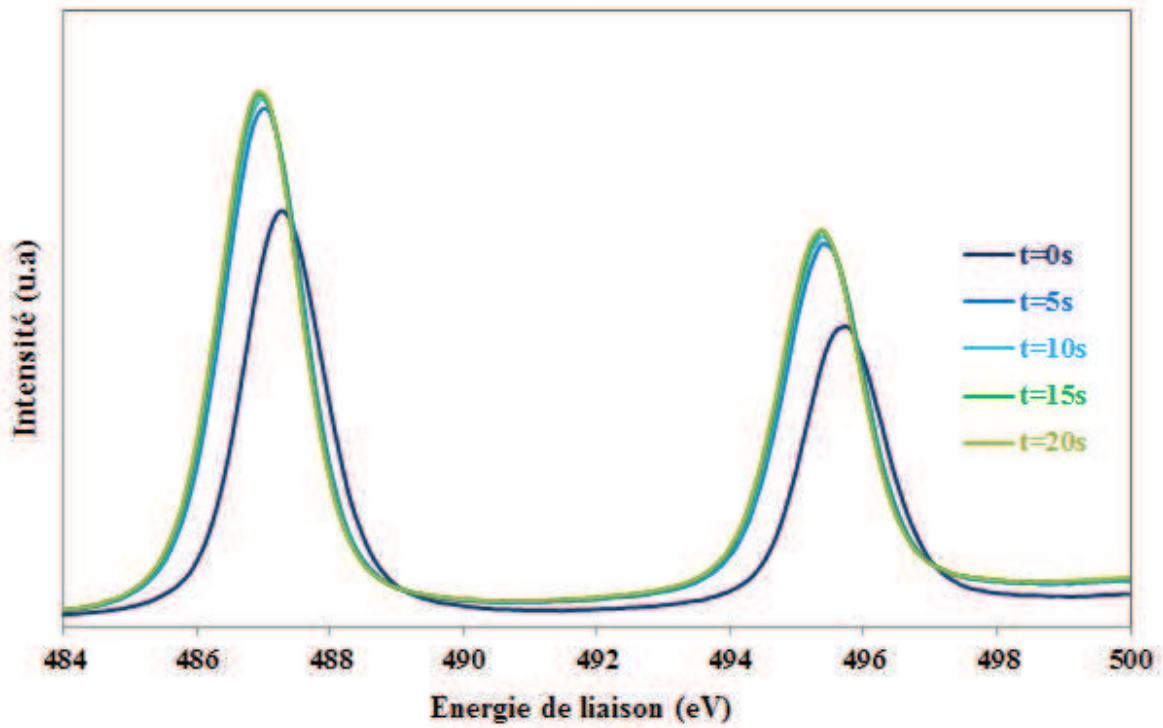


Figure 3.16. Spectres XPS de Sn 3d d'échantillon abrasé $\text{Sn}_{0.996}\text{Ta}_{0.004}\text{O}_2$

3.2.3. Evolution de concentration de Ta

En raison de l'existence d'un pic attribué à l'étain dans la même gamme d'énergie (25 eV) l'analyse a été effectuée sur les pics Ta 4d. La faible intensité de ce pic, ainsi que la faible concentration de dopant entraînent des difficultés pour l'analyse de la teneur de Ta par XPS. Les spectres XPS Ta 4d des échantillons dopés Ta, $0 \leq x \leq 0,03$, sont présentés sur la figure 3.17. On peut constater que l'intensité des pics Ta 4d augmente lorsque la concentration de dopage augmente. L'intensité des pics est proportionnelle au nombre d'électrons émis ce qui donne une information semi-quantitative sur la concentration de l'élément. La concentration de Ta est calculée selon la formule 3.1 [171][6].

$$\frac{N_{\text{Ta}}}{N_{\text{Sn}}} = \left(\frac{A_{\text{Ta}}}{S_{\text{Ta}}} \right) \left(\frac{S_{\text{Sn}}}{A_{\text{Sn}}} \right) \quad \text{Eq 3.1}$$

où : N, la concentration molaire. A, la surface intégrale sous pic. S, le facteur de sensibilité. Les valeurs de S pour Sn et Ta sont 14,8 et 9,6, respectivement [171].

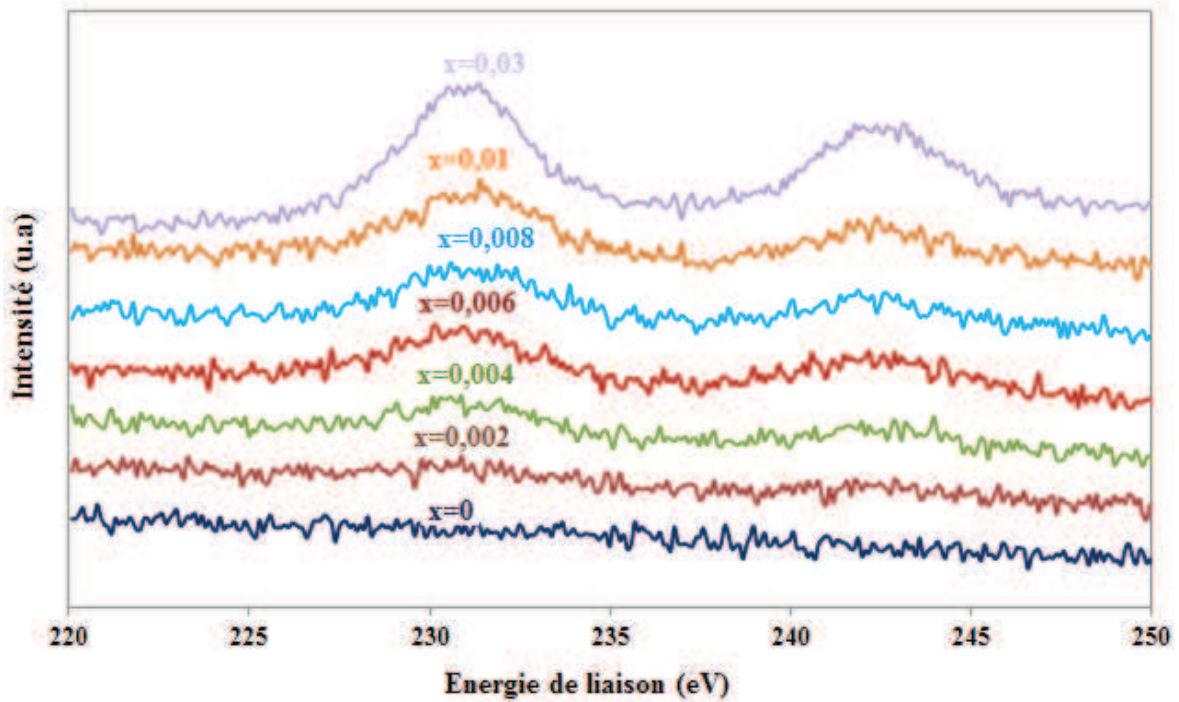


Figure 3.17. Spectres XPS Ta 4d des échantillons de la série $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$

Les pics attribués à Sn $3d_{5/2}$ et Ta $4d_{5/2}$ ont été intégrés et les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.18. La concentration de Ta ainsi estimée est en bon accord avec la teneur nominale jusqu'à $x = 0,008$. Pour les échantillons dont la teneur en Ta est supérieure à 0,01, la concentration de Ta déterminée semble incohérente. Cela peut expliquer par la limite de solubilité de Ta et sa distribution en surface.

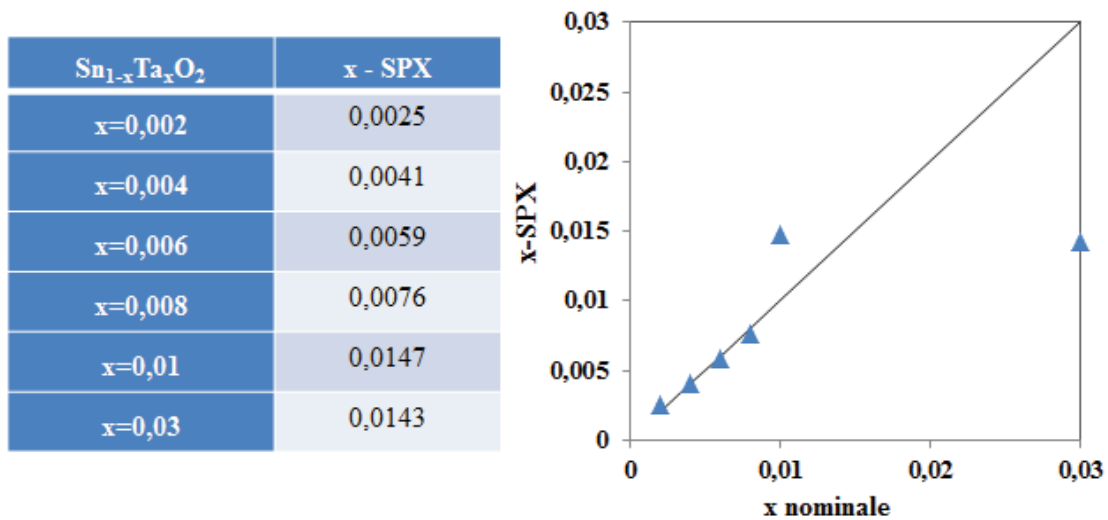


Figure 3.18. Concentration de Ta des échantillons de la série $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ obtenus par XPS

E. Arveux *et al.* [174] a rapporté qu'une grande quantité de niobium était clairement observable à la surface, mais cette quantité est considérablement réduite au-dessous de la

région proche de la surface par l'abrasion XPS. Pour vérifier le changement de la teneur de Ta en profondeur, les abrasions sous un faisceau des ions d'argon ont été effectuées sur les échantillons $x = 0,004$ sans traitement thermique (SPS) et avec traitement thermique (R) avec les temps d'abrasion $t = 0\text{s}, 5\text{s}, 10\text{s}, 15\text{s}, 20\text{s}$ correspondant aux profondeurs $d = 0\text{nm} ; 12,5\text{nm} ; 25\text{nm} ; 37,5\text{nm} ; 50\text{nm}$. Le but de ces deux séries de mesure est de révéler s'il y a une différence de la répartition de Ta suivant le traitement thermique.

Les résultats sont présentés sur la figure 3.19. La concentration de Ta entre les deux échantillons n'est pas différente. La concentration de Ta varie en fonction de la profondeur, mais à partir d'une profondeur de 25 nm (10s de l'abrasion) de la surface, la teneur de Ta est similaire et reste constante pour les deux échantillons. Ce résultat est différent du résultat d'Arveux, dont les échantillons étaient en couches-minces [174].

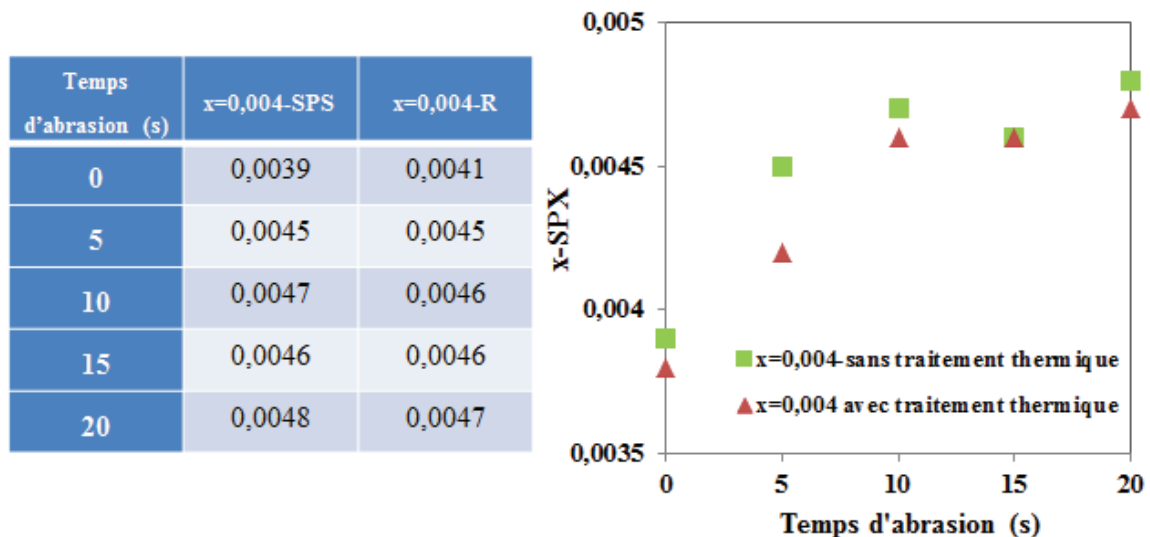


Figure 3.19. Concentration de Ta des échantillons abrasés $x = 0,004$ sans traitement thermique (SPS), avec traitement thermique (R).

3.2.4. Spectre C1s

Les échantillons densifiés par SPS sont contaminés par du carbone (le carbone vient du papier carbone que nous utilisons pour protéger les échantillons). Un traitement thermique à 600°C , pendant 12h sous oxygène a été réalisé pour éliminer ce carbone de contamination pour tous les échantillons. Afin de vérifier l'état chimique du carbone nous avons effectué des abrasions sous un faisceau des ions Ar^+ avec les temps d'abrasion $t = 0\text{s}, 5\text{s}, 10\text{s}, 15\text{s}, 20\text{s}$ correspondant aux profondeurs d'échantillon $d = 0\text{nm} ; 12,5\text{nm} ; 25\text{nm} ; 37,5\text{nm} ; 50\text{nm}$. Le résultat de la déconvolution de pic C1s d'échantillon $x = 0,004$

montre sur la figure 3.20a. Il y a trois pics : le premier pic à 285,3 eV correspondant à l'espèce C=C, probablement du carbone de contamination par SPS, les deux pics suivants à 286,8 eV et 289,2 eV correspondant aux espèces O-C-O et O-C=O, qui proviennent probablement de la contamination par l'air ambiant [171].

On peut observer que les pics à 286,8 eV et 289,2 eV disparaissent complètement après quelques cycles d'abrasions (Figure 3.20b), tandis que, le pic à 285,3 eV correspondant au carbone de contamination ne disparaît pas complètement, même après l'abrasion une couche de 40 nm. Ce résultat suggère que le traitement thermique à 600°C n'est pas suffisant pour éliminer complètement le carbone de contamination par le frittage SPS. Afin de clarifier si cette contamination reste seulement en surface ou dans le cœur des échantillons, d'autres expériences ont été réalisées. Le même échantillon a été poli sur un quart de son épaisseur en utilisant de la poudre d' Al_2O_3 0,3 μm . Aucune trace de carbone n'est détectée après deux cycles d'abrasion sur l'échantillon poli (Figure 2.21). À partir de ce résultat, nous pouvons conclure que la contamination de carbone de frittage SPS est seulement à la surface de nos échantillons, en très faible quantité et donc cette contamination ne doit pas influencer sur les mesures thermoélectriques.

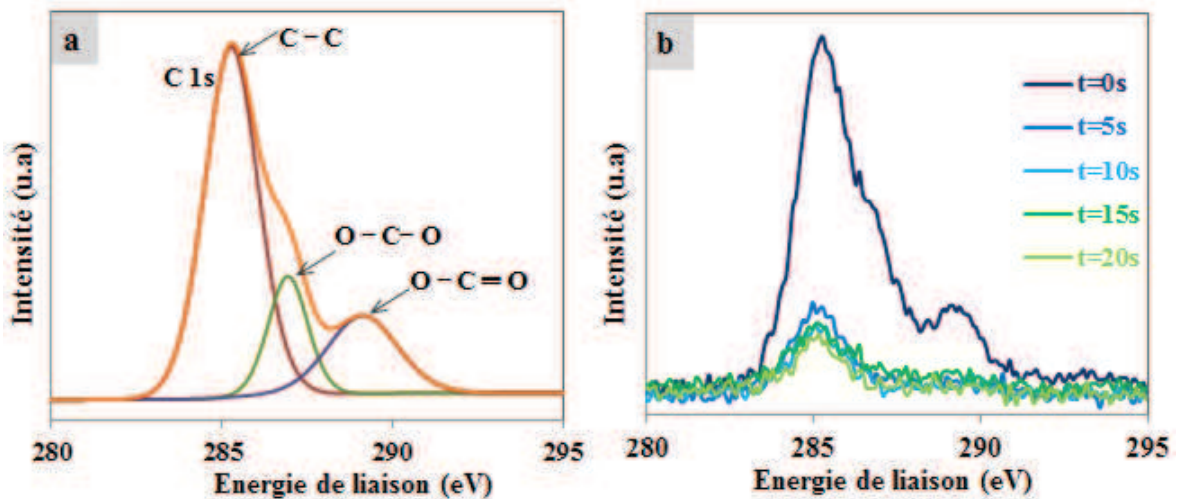


Figure 3.20. Déconvolution de spectre C1s d'échantillon $x = 0,004$ (a). Spectres d'abrasion d'échantillon $x = 0,004$ (b).

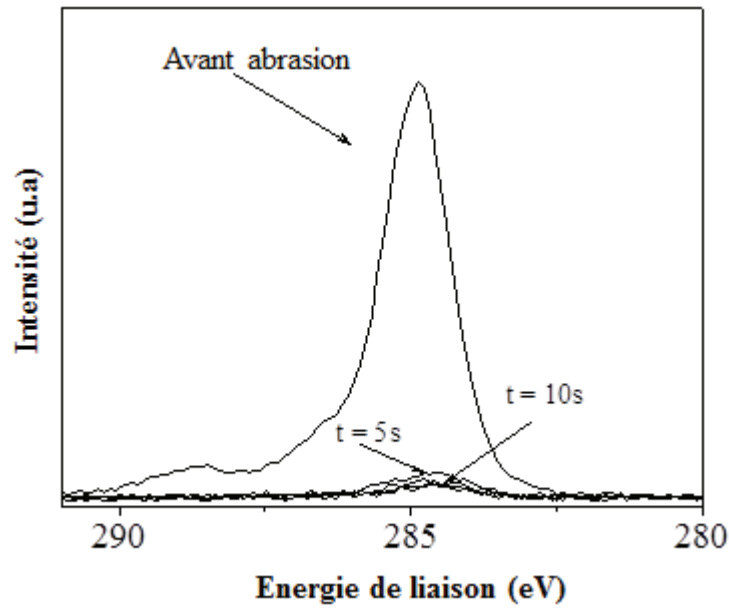


Figure 3.21. Spectres d'abrasion XPS d'échantillon $\text{Sn}_{0.994}\text{Ta}_{0.006}\text{O}_2$ densifié par SPS, après polissage sur un quart de son épaisseur.

3.2.5. Spectre O1s

L'état chimique de l'élément O est étudié et montré sur la figure 3.22. On observe que le pic O 1s est clairement asymétrique. Le déconvolution du spectre O 1s présente deux pics à 531,1 eV et 531,8 eV. Le premier pic correspond à la liaison $\text{O}-\text{Sn}^{4+}$ [171]. Le second pic est attribué à l'absorption de vapeur d'eau et des gaz en surface des échantillons ($-\text{OH}$ et $-\text{CO}_3$ [175]) (Figure 3.22a). Le pic à 531,8 eV disparaît complètement après quelques abrasions, comme montré sur la figure 3.22b.

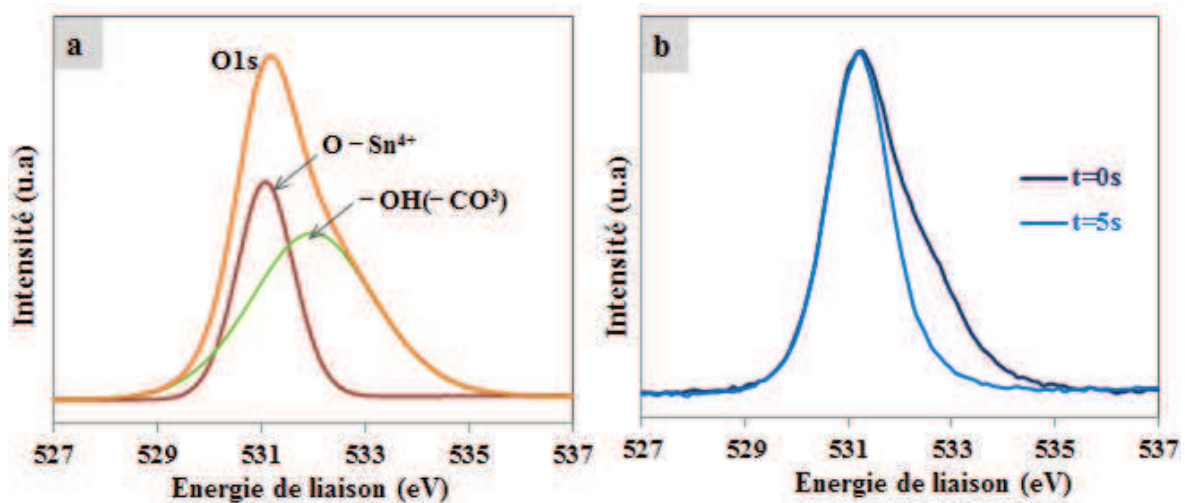


Figure 3.22. Fit de pic O1s (a) et abrasion de pic O1s (b) d'échantillon $x = 0,004$.

Il reste seulement le pic à 531,1 eV correspondant à la liaison O-Sn⁴⁺. Ce résultat confirme qu'il y a l'adsorption des gaz en surface de nos échantillons. Ce phénomène influe sur la résistivité électrique de ces composés, ce qui sera présenté dans la partie suivante.

3.2.6. Etude des lacunes d'oxygène par spectre de bande de valence

Récemment, M. Weidner *et al.* [172] ont démontré l'utilisation de spectres de bande de valence comme un moyen de sonder la stœchiométrie en oxygène des couches minces de SnO₂ dopé Ta. En fait, un pic supplémentaire d'environ 3,5 eV a été identifié pour l'échantillon préparé sans oxygène, ce pic disparaît dans le cas des échantillons préparés en conditions riches en oxygène. Dans notre cas, nous avons observé un très petit pic à cette position pour tous les échantillons et son intensité est inchangée, même après un traitement thermique à 600°C (Figure 3.23). Les lacunes d'oxygène, dont la présence est indiquée par ce pic de « bande de valence », semblent être stables et peuvent avoir plusieurs origines: la synthèse (les oxydes peuvent souvent contenir des lacunes d'oxygène), l'étape de densification par SPS qui a lieu à faible pression partielle d'oxygène (sous argon).

Afin de vérifier la présence de Sn⁴⁺, la manière plus fiable de distinguer SnO et SnO₂ est de comparer leurs spectres de la bande de valence. Un petit pic à 11,02 eV pour SnO₂ et à 9,24 eV pour SnO a été reporté [101]. Sur la figure 3.23, les pics d'environ à 11,28 eV ont été observés, ce qui confirme la présence uniquement d'ion Sn⁴⁺.

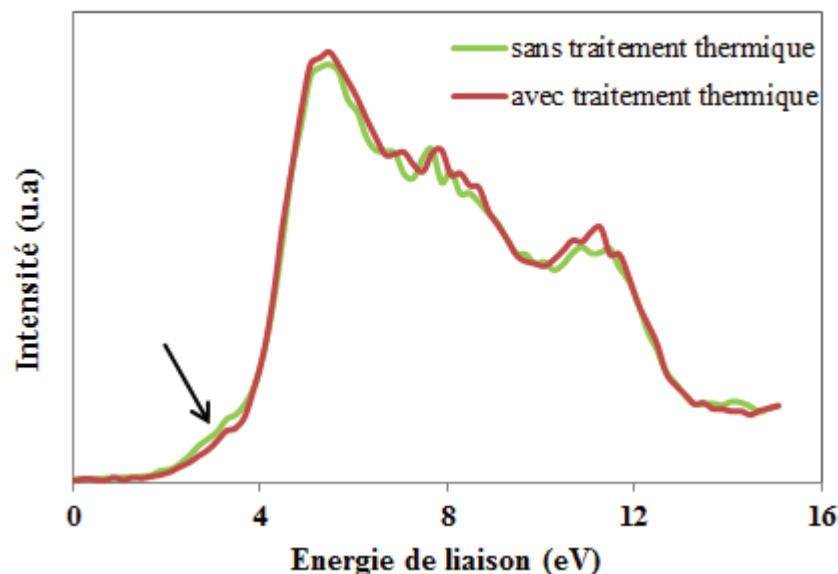


Figure 3.23. Spectres de bande de valence des échantillons $x = 0,004$ SPS, R.

3.3. Propriétés thermoélectriques

La taille des grains d'un matériau influence les propriétés thermoélectriques [176]. Ainsi, la taille des grains risque d'être modifiée pendant la mesure du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique à haute température. Afin de déterminer la température limite des mesures physiques (sans changement de taille de grains), nous avons effectué une expérience de diffraction de rayons X à haute température (DRX-HTK) pour la poudre SPS, avec une vitesse de montée en température de 50°C/min, et avec un temps de stabilisation avant chaque mesure de 5 minutes.

La taille des grains et les paramètres de maille de ces échantillons sont déterminés par la méthode d'affinement Rietveld. Les résultats sont présentés sur la figure 3. Figure 3.24. La taille des grains reste constante jusqu'à 700°C. A partir de 800°C, la taille des grains augmente légèrement, 36 nm à 700°C et 38 nm à 1000°C. Cette augmentation est négligeable, mais afin de s'assurer de mesures cohérentes des propriétés thermoélectriques à haute température (le temps pour chaque mesure est plus long que celui de l'expérience de DRX-HTK), la température maximale de mesure a été de 600°C.

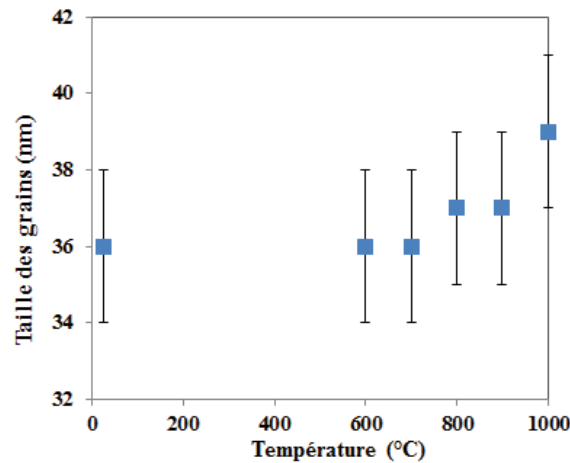


Figure 3.24. Evolution de la taille des grains en fonction de la température

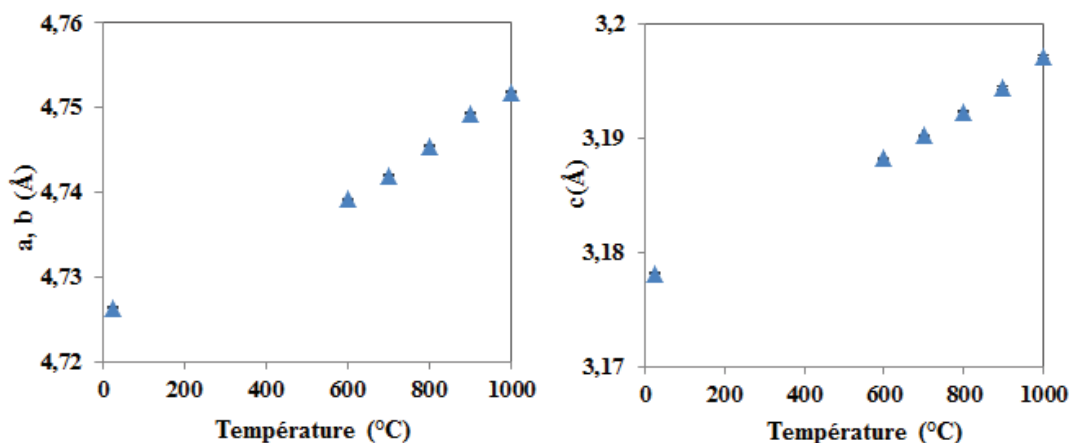


Figure 3.25. Evolution des paramètres de maille en fonction de la température

L'influence de la température sur les paramètres de maille est montrée sur la figure 3.25. L'augmentation de la température entraîne un quasi-linéaire des paramètres de maille.

La taille des grains des échantillons avant et après caractérisation DRXHTK est vérifiée par la MEB (Figure 3.26). La taille des grains des échantillons après les mesures DRX-HTK est plus grande (120%) que celle avant caractérisation DRX-HTK. Ce résultat est en accord avec le résultat obtenu à partir de l'affinement Rietveld et il est attendu puisqu'il y a une croissance des particules avec la température.

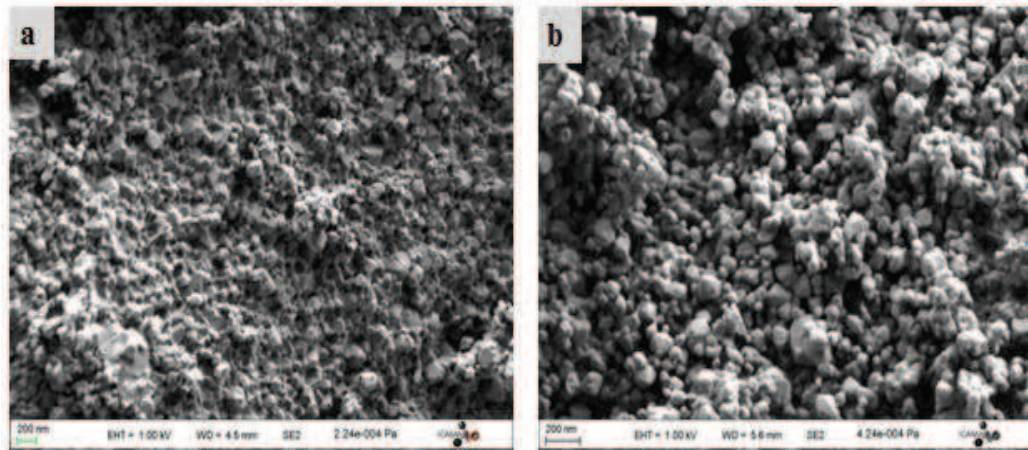


Figure 3.26 Images de MEB d'échantillon $\text{Sn}_{0.96}\text{Ta}_{0.04}\text{O}_2$ avant DRX-HTK (a) et après DRX-HTK (b)

3.3.1. Concentration et mobilité des porteurs de charge

Le dopage en tantale (Ta) sur les sites de l'étain (Sn) permet l'introduction des électrons dans la structure électronique de SnO_2 . Ceci conduit à une augmentation de la concentration des porteurs de charge. Pour les échantillons de la série $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$, la concentration des porteurs de charge (n) est calculée à partir des mesures de l'effet Hall (Eq. 2.8).

Ces résultats, ainsi que la concentration des porteurs de charge nominale sont présentés dans le tableau 3.5. La concentration des porteurs de charge nominale a été calculée à partir des concentrations obtenues en analyses chimiques (ICP) en considérant qu'un Ta dope par 1 électron. D'une manière générale, la concentration des porteurs est plus faible que la valeur nominale, indication d'un dopage partiel. Les résultats montrent que la concentration des porteurs de charge augmente en fonction de la concentration de Ta dopé pour les échantillons $x \leq 0,008$, de $6,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à $6,7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Cela confirme que Ta^{5+}

substitue Sn^{4+} dans la maille de SnO_2 , ce qui entraîne l'augmentation de la concentration des porteurs de charge [177]. Cependant, la concentration des porteurs de charge diminue et reste constante pour les échantillons $x \geq 0,01$. Cela signifie que la limite de solubilité est de 0,08, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus dans la section 1.3.

x	0	0,003	0,006	0,008	0,01	0,02	0,03
$[\text{n}]_{\text{nom}} (\text{cm}^{-3})$	-	$8,4 \times 10^{19}$	$1,4 \times 10^{20}$	$1,7 \times 10^{20}$	$2,8 \times 10^{20}$	$5,1 \times 10^{20}$	$8,4 \times 10^{20}$
$[\text{n}]_{\text{exp}} (\text{cm}^{-3})$	$6,6 \times 10^{18}$	$1,5 \times 10^{19}$	$2,3 \times 10^{19}$	$6,7 \times 10^{19}$	$1,4 \times 10^{19}$	$1,5 \times 10^{19}$	$1,5 \times 10^{19}$
$\mu (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	2,8	3,7	5,3	10,3	11	15	22

Tableau 3.5. Evolution du nombre des porteurs de charge expérimental et calculé en fonction de la concentration de dopage

A partir des mesures d'effet Hall, combiné avec les mesures de résistivité électrique, la mobilité de Hall est calculée selon la relation suivante (La résistivité électrique sera présentée dans la section 3.3.3):

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} = \frac{1}{\rho \cdot n \cdot e} \quad \text{Eq. 3.2}$$

L'évolution de la mobilité de Hall en fonction de teneur de Ta est également présentée dans le tableau 3.5. La mobilité des porteurs évolue de $2,8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour SnO_2 non-dopé à $22 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les échantillons dopés. Cette valeur est d'environ quatre fois supérieure à celle des oxydes à base de SnO_2 dopé Sb [178]. Pour les échantillons $x \leq 0,008$, l'augmentation de la concentration et mobilité des porteurs de charge entraîne une diminution de la résistivité électrique.

3.3.2. Etude préliminaire de la stabilité envers l'environnement

La sensibilité de SnO_2 pour le gaz et l'activité chimique de sa surface jouent un rôle déterminant dans les capteurs de gaz à l'état solide. En effet, la résistivité électrique de SnO_2 dépend de l'environnement (gaz au contact avec la surface) et c'est grâce à cette dépendance que la détection de gaz est possible dans ces capteurs. Donc, l'influence de l'air sur la résistivité électrique a été étudiée.

A basse température, la résistivité électrique a été mesurée en fonction de temps que l'échantillon a été laissé à l'air ambiant (E1) et l'échantillon gardé dans un dessiccateur (E2). E1 a été mesuré sous vide et sous air, E2 a été mesuré seulement sous vide.

L'évolution de la résistivité électrique de ces échantillons en fonction du temps à 300K est présentée sur la figure 3.27. Le résultat montre que la résistivité électrique diminue en fonction du temps pour l'E1-sous vide, augmente pour l'E1-sous air et reste constante pour l'E2-sous-vide. L'adsorption et désorption des gaz dans l'air (l'oxygène, la vapeur de l'eau, CO_2 ,...) est à l'origine de la variation de la résistivité électrique [101][179][180][181].

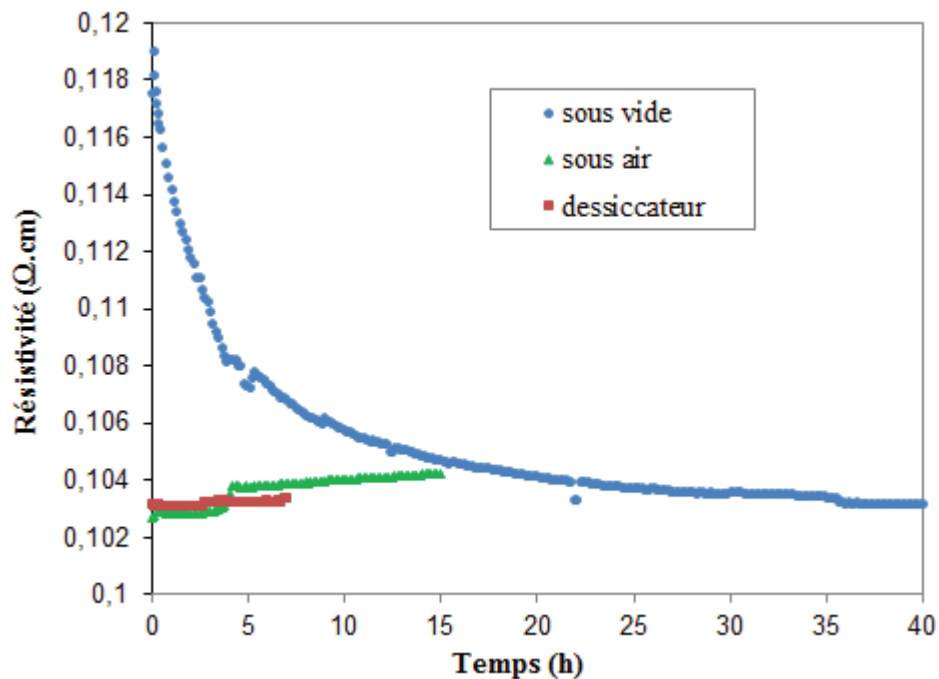


Figure 3.27. Evolution de la résistivité électrique en fonction du temps

En outre, l'influence de pression partielle d'oxygène sur l'échantillon SnO_2 dopé a été également étudiée. Dans une étude précédente de notre équipe, il a été montré que la méthode de mesure, en particulier la pression partielle d'oxygène, influencerait sur le résultat des propriétés physiques de ZnO dopé Ga, Al et d'autres oxydes. La dépendance de la résistivité électrique de SnO_2 en fonction de la pression partielle d'oxygène à différentes températures est présentée sur la figure 3.28. A 300°C, la pression partielle d'oxygène n'affecte pas la résistivité électrique. La résistivité électrique augmente en fonction de la pression partielle d'oxygène pour une température supérieure à 400°C. Cette influence est clarifiée sur la figure 3.29, qui montre l'évolution de la résistivité électrique à diverses valeurs de pression partielle d'oxygène à 600°C. Pour une faible pression partielle

d'oxygène, la résistivité électrique ne change pas mais elle augmente lorsque la pression partielle d'oxygène augmente. A chaque valeur de pression partielle d'oxygène, la résistivité électrique atteint la stabilité après d'environ 20h à 600°C.

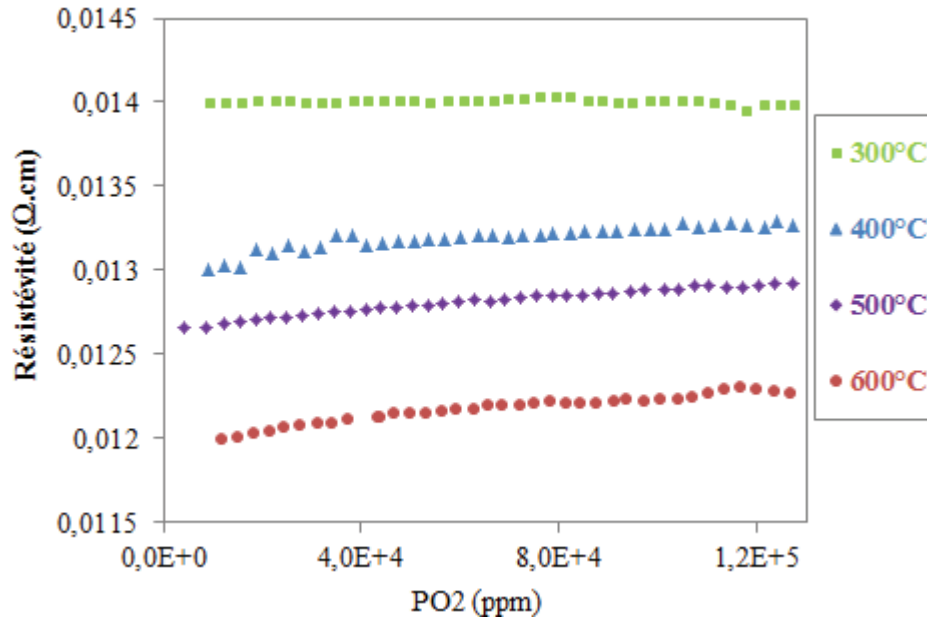


Figure 3.28. Evolution de la résistivité électrique d'échantillon $x = 0,003$ en fonction de la pression partielle d'oxygène à différentes températures

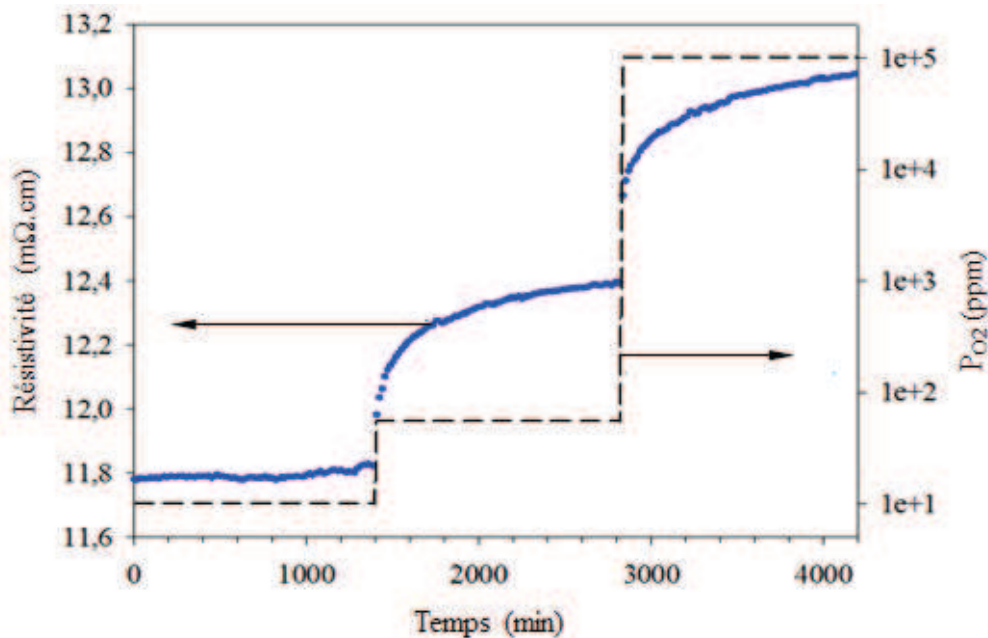


Figure 3.29. Variation de la résistivité électrique en fonction du temps à différentes pressions partielles d'oxygène à 600°C

3.3.3. Coefficient Seebeck et résistivité électrique à basse température

L'évolution du coefficient Seebeck à basse température (20K à 300K) est montrée sur la Figure 3.30. Tous ces échantillons possèdent un coefficient Seebeck négatif, cela confirme qu'ils sont des semi-conducteurs de type n.

La valeur du coefficient Seebeck d'échantillon SnO_2 non-dopé est d'environ $-200 \mu\text{V/K}$ à 300K. Cette valeur est supérieure à celle de l'oxyde à base de SnO_2 non-dopé à 300K et similaire à celle mesurée à 750K, rapporté par Yanagiya *et al.* [150]. L'insertion de Ta dans la maille de SnO_2 entraîne un changement du coefficient Seebeck des échantillons. Le coefficient Seebeck de l'échantillon $x = 0,001$ est diminué deux fois en comparaison avec celui de l'échantillon SnO_2 non-dopé. Le coefficient Seebeck diminue en fonction de la teneur de Ta, néanmoins cette variation est peu marquante. Ce résultat est en accord avec le résultat reporté par S. Yanagiya *et al.* [150].

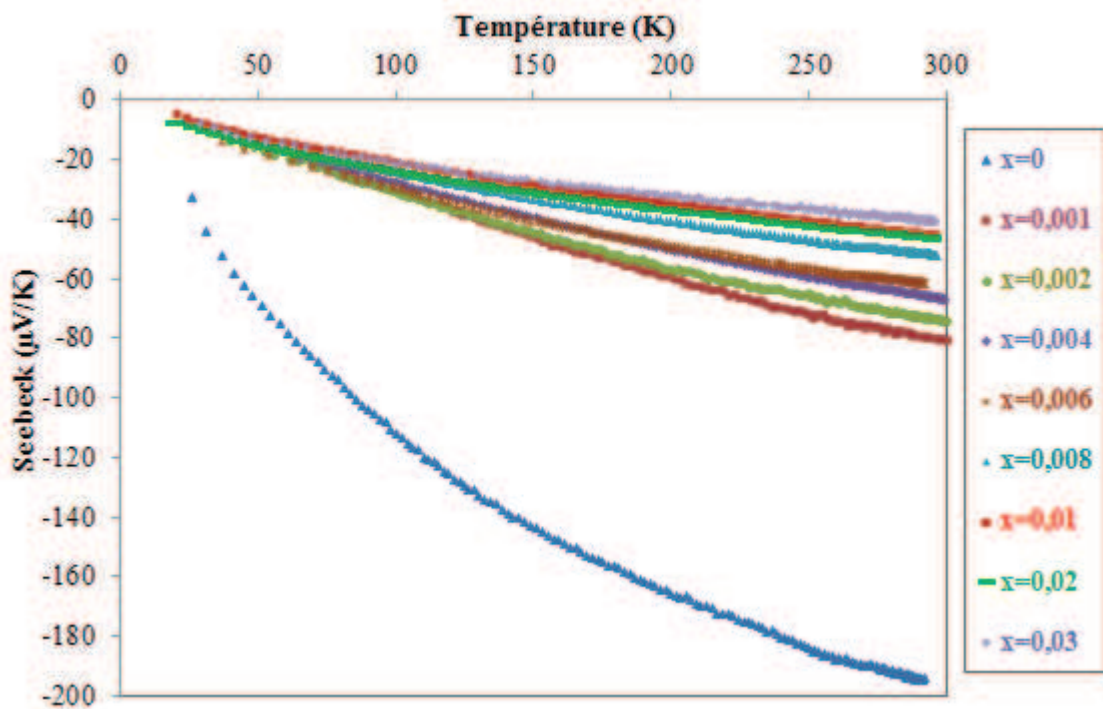


Figure 3.30. Evolution du coefficient Seebeck des échantillons de la série $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ en fonction de la température

L'évolution de la résistivité électrique à basse température (20K à 300K) est montrée sur la Figure 3.31. Tous les échantillons dopés Ta présentent un comportement typique des semi-conducteurs, la résistivité électrique diminue lorsque la température augmente. Pour les échantillons dopés Ta inférieurs à 0,01, la résistivité électrique diminue en fonction de la

teneur de Ta, ce qui est cohérent avec l'augmentation de nombre de porteurs de charge (section 3.1). L'insertion de Ta sur les sites de SnO_2 diminue la résistivité électrique, la résistivité électrique évolue de 0,32 $\Omega\cdot\text{cm}$ pour l'échantillon SnO_2 non-dopé à 0,004 $\Omega\cdot\text{cm}$ pour les échantillons dopés. Cette valeur est inférieure à celle de $\text{Sn}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_2$ (0,03 $\Omega\cdot\text{cm}$) rapporté par I. Saadeddin *et al.* [178]. La variation de la résistivité électrique en fonction de la température est faible, de 7 % à 14% pour les échantillons dopés. Ce résultat est similaire à celui rapporté par I. Saadeddin *et al.* sur SnO_2 dopé. Néanmoins, la diminution de la résistivité électrique par dopage en Ta est limitée par la limite de solubilité de Ta dans SnO_2 . L'évolution de la résistivité électrique n'est pas cohérente pour les échantillons dopés supérieurs à 0,01 probablement due à la création de joints de grains des impuretés Ta_2O_5 , joints de grains dont la distribution peut être différente suivant la concentration.

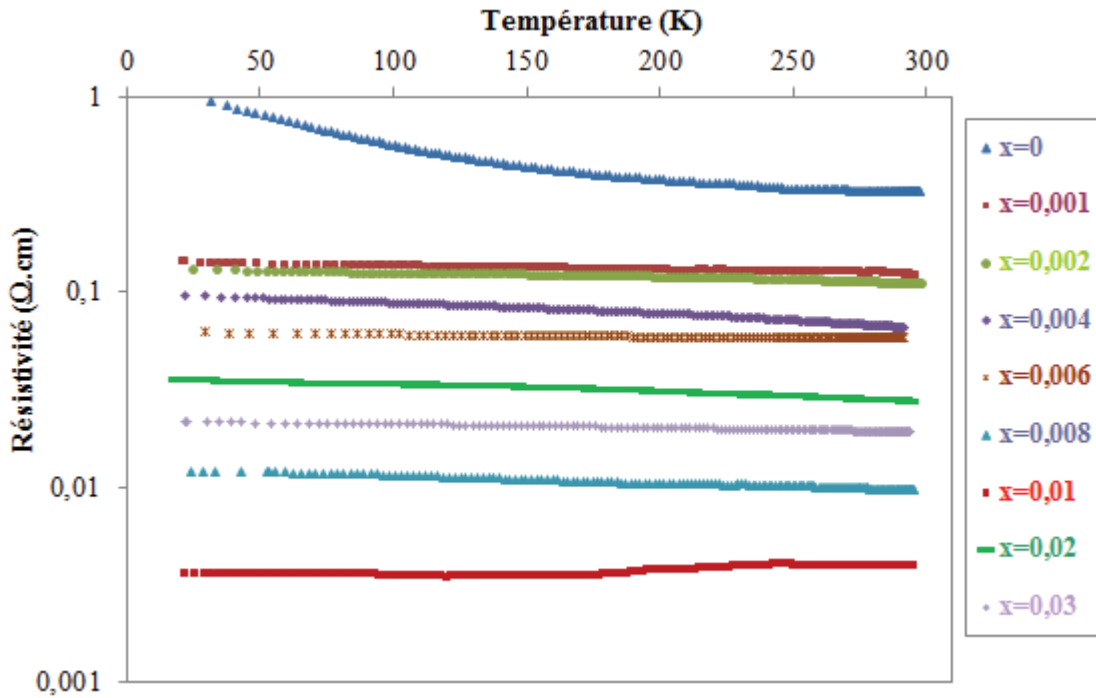


Figure 3.31 Evolution de la résistivité électrique des échantillons de la série $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ en fonction de la température

Le dopage a permis d'augmenter la conductivité électrique, mais également a conduit à une diminution du Seebeck. Bien que, l'influence du dopage sur ces deux paramètres était opposée, l'amélioration des propriétés thermoélectrique a été confirmée par l'évolution du facteur de puissance ($\text{PF} = S^2/\rho$), une valeur maximale de PF 0,05 $\text{mW}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ pour $x = 0,01$ à 300K a été observée.

3.3.4. Propriétés thermoélectriques et ZT à haute température

3.3.4.1. Coefficient Seebeck et résistivité électrique

Les mesures du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique des échantillons de la série $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,03$) à haute température ont été effectuées de 373K à 873K. Lors de ces mesures, nous avons observé que la courbe de montée et la courbe de descente de la résistivité électrique ne sont pas superposables. Afin d'étudier ce comportement, les mesures du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique de ces échantillons sont réalisées en 3 cycles répétés de 373K à 873K. Les résultats obtenus ont montré que seule la résistivité électrique évolue après chaque cycle, pas le coefficient Seebeck. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que, dans les mesures effectuées sur des barreaux, la résistivité est très sensible à la surface de l'échantillon alors que le coefficient de Seebeck dépend du volume de l'échantillon. D'après les résultats précédemment obtenus (voir section 3.2.2), l'insertion de tantale permet de diminuer la résistivité électrique des échantillons, ainsi que le coefficient Seebeck. On retrouve le même comportement lors des mesures du coefficient Seebeck à haute température (à 373K à 873K), présentées sur la figure 3.32. Le coefficient Seebeck augmente avec l'augmentation de la température. A titre d'exemple, la valeur du coefficient Seebeck de l'échantillon SnO_2 non-dopé augmente de $-190 \mu\text{V/K}$ à $-300 \mu\text{V/K}$, et ces valeurs sont plus élevées que celles de SnO_2 non-dopé, rapporté par Yanagiya *et al.* [150].

Pour les échantillons dopés à $x \leq 0,008$, le coefficient Seebeck diminue en fonction de la concentration de dopage, c'est-à-dire avec l'augmentation des porteurs de charge. Pour $x > 0,008$, l'évolution du coefficient Seebeck en fonction de la teneur de Ta est difficile à interpréter directement. Comme nous avons indiqué précédemment, la limite de solubilité étant d'environ $x = 0,008$, une phase avec résistivité électrique élevée, Ta_2O_5 , peut être formée aux joints de grains de SnO_2 dopés dès lors que $x > 0,008$. Cette impureté peut être la cause de l'augmentation du coefficient Seebeck pour les échantillons dopé $x \geq 0,01$.

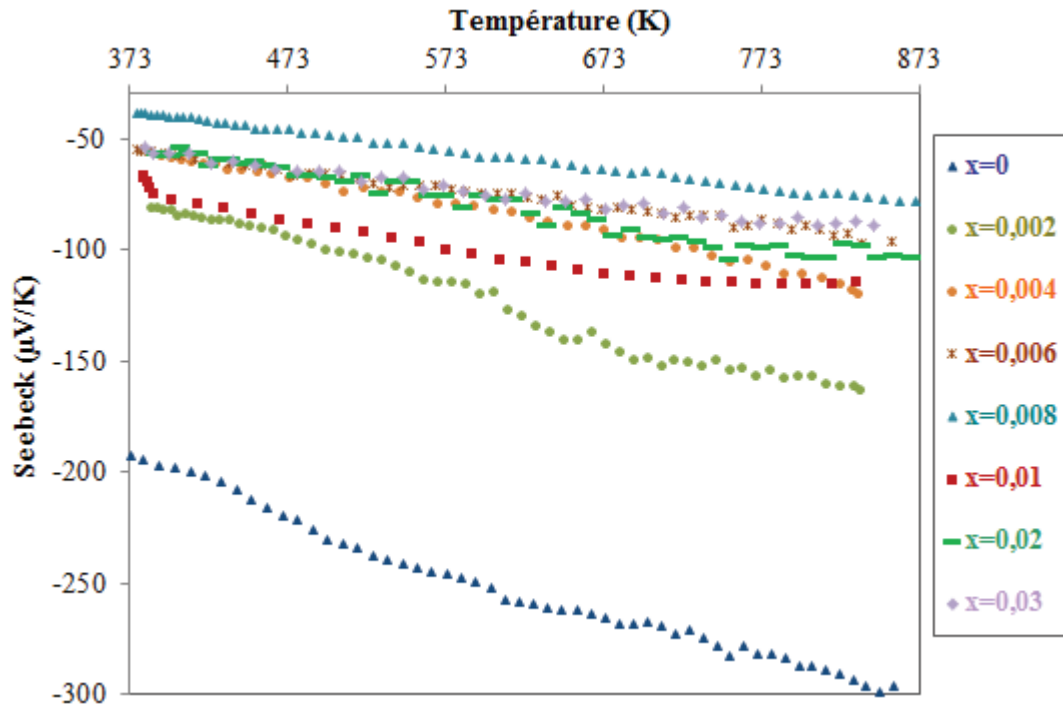


Figure 3.32 Evolution du coefficient Seebeck des échantillons de la série $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ en fonction de la température

Dans le cas de la résistivité électrique à haute température, les résultats obtenus montrent que le changement de la résistivité électrique dépend fortement de la concentration de dopage (Figure 3.33). Deux comportements ont été identifiés. Pour les échantillons dopés $x \leq 0,008$, la résistivité électrique diminue fortement après le premier cycle et ne change pas pour les cycles suivants (Figure 3.33a). Cependant, pour les échantillons $x \geq 0,01$, la résistivité électrique augmente après première cycle et continue à augmenter pour les cycles suivants (Figure 3.33b). Ce phénomène peut être expliqué comme suit. Les résultats de la section 2.5 et 3.21 ont montré que ces matériaux sont sensibles au gaz ou à la vapeur de l'eau dans l'air. Etant donné que la taille des grains est très faible ($40 \div 60$ nm, voir figure 3.7), ces échantillons absorbent facilement des gaz ou la vapeur de l'eau sur leur surface. Cette absorption conduit à l'augmentation de la résistivité électrique [101][179][180][181]Error! Reference source not found. Lorsque la température augmente, dans les conditions de mesure qui implique un mélange de O_2/N_2 , toutes les impuretés sont éliminées, ce qui entraîne la diminution de la résistivité électrique pour les échantillons dopés $x \leq 0,008$.

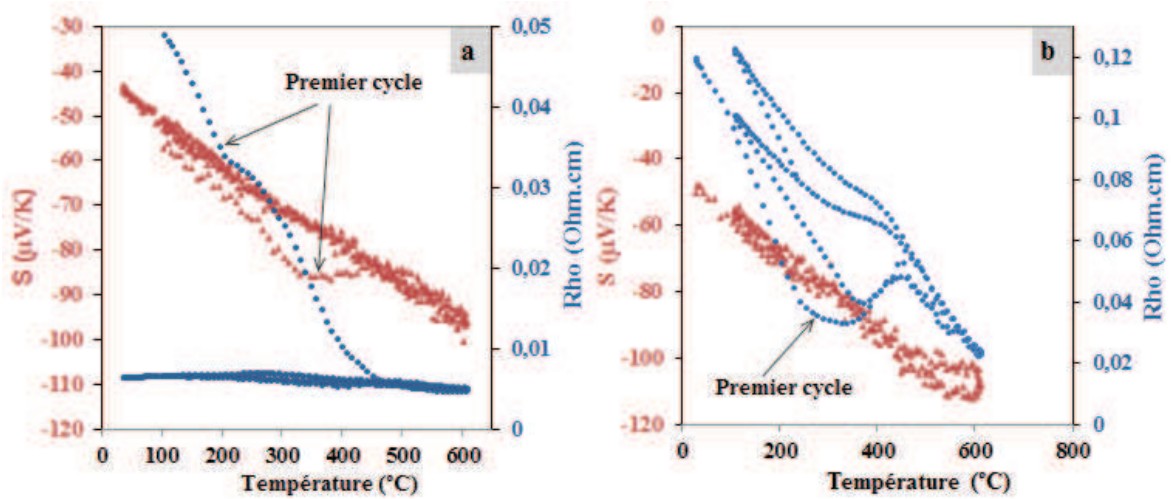


Figure 3.33 Evolution du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique d'échantillon $x=0,006$ (a) et d'échantillon $x=0,01$ (b) en fonction de la température

Dans le cas des échantillons dopés $x > 0,008$, contrairement aux échantillons dopés $x \leq 0,008$, la résistivité électrique augmente après chaque cycle de mesure. Ce phénomène a été aussi rapporté par Tsunashima *et al.* pour les couches minces de SnO_2 dopé (avec 8% at Sb) [182]. Nous supposons que dans les conditions de mesure à haute température, après chaque cycle de mesure, la taille des grains (de SnO_2 mais aussi de la phase secondaire (Ta_2O_5)) augmente. L'influence de la phase secondaire Ta_2O_5 sur la résistivité électrique des échantillons $x > 0,008$ devient plus importante.

La variation de la résistivité électrique en fonction de la température (373K à 873K) est présentée sur la figure 3.34. Pour les faibles teneurs ($x \leq 0,008$), le dopage de tantale diminue la résistivité électrique, la valeur de la résistivité électrique d'échantillon $x = 0,008$ diminue 100 fois par rapport à l'échantillon SnO_2 non-dopé, à 873K. Cette valeur est plus faible que celle de SnO_2 dopé Sb à 727K, rapporté par Tsubota *et al.* [149]. La résistivité électrique diminue en fonction de la concentration de dopage pour les échantillons dopés Ta $x \leq 0,008$. L'amélioration de la résistivité électrique est limitée par la limite de solubilité de Ta ($x \sim 0,008$) dans la maille de SnO_2 . En atteignant cette limite, le reste de Ta^{5+} forme la phase Ta_2O_5 de résistivité électrique élevée, ce qui entraîne une augmentation de la résistivité électrique. Lorsque la teneur de Ta augmente au-delà de 0,008, l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la concentration de Ta devient irrégulière. Cette évolution dépend de la distribution de la phase secondaire dans l'échantillon.

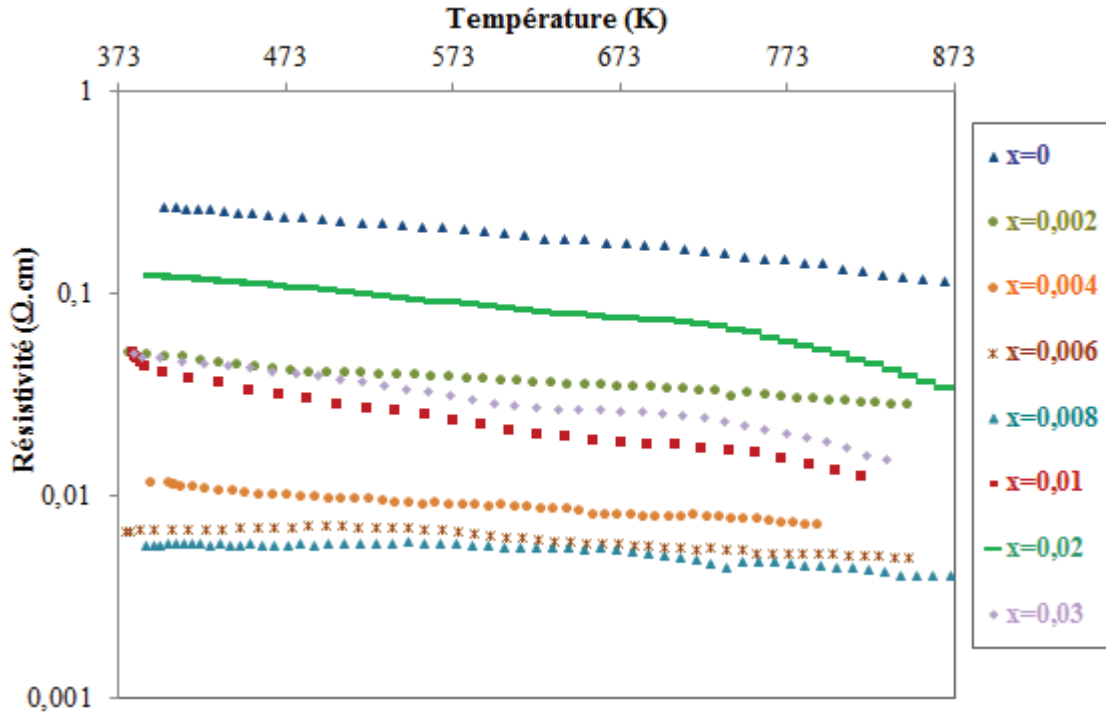


Figure 3.34 Variation de la résistivité électrique en fonction de la température des échantillons de la série $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$

L'insertion de Ta^{5+} sur les sites de Sn^{4+} dans la structure électrique de SnO_2 permet de diminuer la résistivité électrique. Néanmoins, cette augmentation de la concentration des porteurs de charge également conduit à la diminution du coefficient Seebeck. L'évolution de ces deux paramètres étant opposée, il est donc nécessaire d'étudier le facteur de puissance pour connaître l'influence du dopage de Ta sur les échantillons de série $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,008$).

3.3.4.2. Facteur de puissance

L'évolution du facteur de puissance ($\text{FP} = S^2/\rho$) en fonction de la température et la teneur de Ta est présent sur la figure 3.35. L'augmentation du facteur de puissance est relativement modérée. En effet, l'augmentation du facteur de puissance est limitée par la diminution du coefficient Seebeck avec la teneur de Ta, qui varie entre $-300 \mu\text{V/K}$ pour SnO_2 non-dopé et $-82 \mu\text{V/K}$ pour $\text{Sn}_{0,992}\text{Ta}_{0,008}\text{O}_2$. L'évolution du facteur de puissance n'est pas linéaire avec la concentration de dopage mais présente une meilleure valeur de $0,19 \text{ mW/m.K}^2$ (à 873 K) pour l'échantillon dopé Ta à 0,006. Cette valeur est plus élevée que celle du composé $\text{Sn}_{0,89}\text{Ti}_{0,1}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ ($0,053 \text{ mW/m.K}^2$ à 773°C) [149].

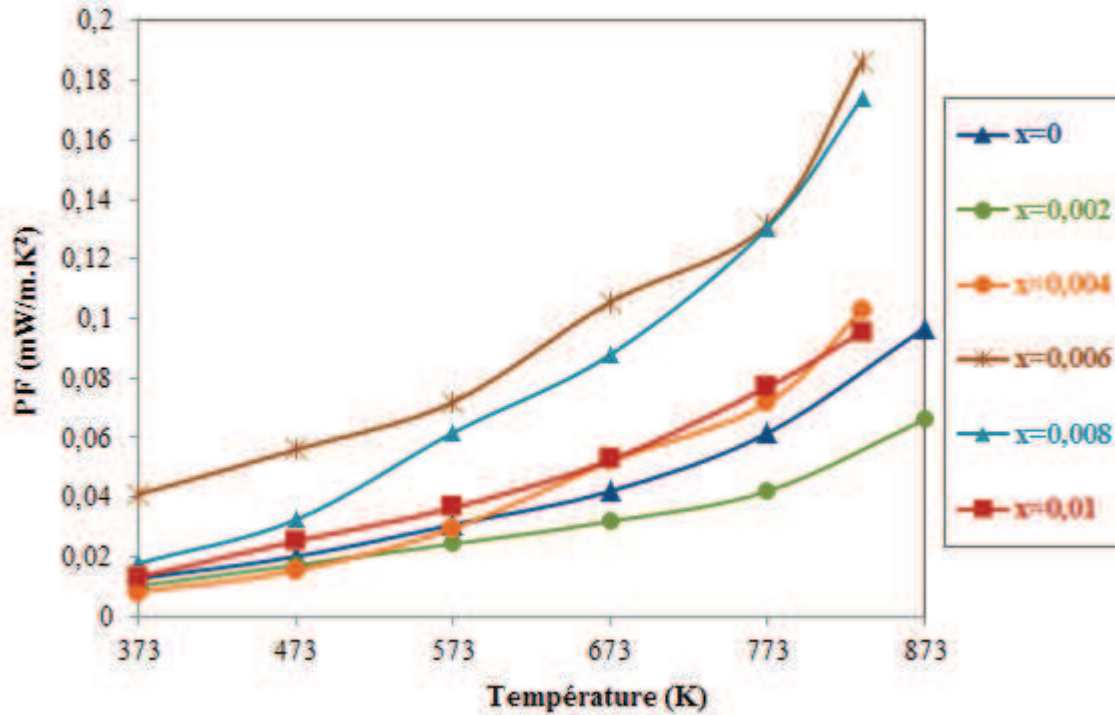


Figure 3.35. Evolution du facteur de puissance en fonction de la température (373K à 873K) pour les échantillons $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$

3.3.4.3. Conductivité thermique et facteur de mérite

Nous connaissons que la diminution de la résistivité électrique est corrélée à une diminution du coefficient Seebeck, ce qui ne permet pas d'obtention de facteur de mérite élevé. Néanmoins, il est possible de baisser la conductivité thermique par la nanostructuration pour améliorer le facteur de mérite.

La figure 3.36 montre l'évolution de la diffusivité thermique, une mesure indirecte de la conductivité thermique, en fonction de la température (de 300K à 873K). Nous observons que la diffusivité thermique diminue en fonction de la température comme attendu, avec une dépendance de type $1/T$. Aussi, l'évolution de la diffusivité thermique n'est pas linéaire avec l'augmentation de la concentration de dopage, c'est-à-dire que la concentration de dopage influe peu sur la conductivité thermique. La valeur moyenne varie entre $2,3 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ et $2,7 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ à 300K, cette valeur est plus faible que celle du composé $(\text{Sn}_{0,99-x}\text{Ta}_x)\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ ($3,5 \div 4 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$), rapporté par Tsubota *et al.* [149]. On peut conclure que la taille nanométrique diminue la diffusivité thermique de ces composés.

En mesurant la capacité calorifique (environ $0,36 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$, pour les trois échantillons $x = 0,002$; $0,004$ et $0,01$, à la température ambiante), nous avons calculé la conductivité

thermique, $\kappa = m_v \cdot C_p \cdot D \approx 7 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$, où, m_v , la masse volumique ; D , la diffusivité thermique. Cette valeur est plus faible que celle des SnO_2 micro-grains (de $25 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ à $45 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$), rapporté par Fayette *et al.* [183]. Notons que pour des monocristaux de SnO_2 , Tukes *et al.* ont rapporté une valeur de $98 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ à température ambiante. Cette différence vient du comportement nanométrique de ces échantillons. Il est bien connu que la conductivité thermique des matériaux est définie par deux contributions ($\kappa = \kappa_e + \kappa_r$) (Eq. 1.16). La contribution électronique, κ_e , peut être approximée par la loi de Wiedemann-Franz : $\kappa_e = LT/\rho$; où L : le nombre de Lorenz ($L = 2,45 \times 10^{-8} \text{ W}.\Omega.\text{K}^{-2}$), ρ est la résistivité électrique et T est la température absolue. Il convient de mentionner que ce nombre Lorentz n'est valable que pour les métaux avec un flux de gaz d'électrons, mais dans notre cas, cette utilisation peut donner une idée sur l'ordre de κ_e . Etant donné que la valeur de la conductivité électrique, $\sigma = 1/\rho$, pour l'échantillon $x = 0,004$, est de 105 S.cm^{-1} et la valeur de T est de 298 K , la valeur de κ_e (estimé à $\sim 0,083 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$) est très faible par rapport à celle de κ . Par conséquent, la majeure contribution de la valeur de κ pour ces échantillons provient de κ_r .

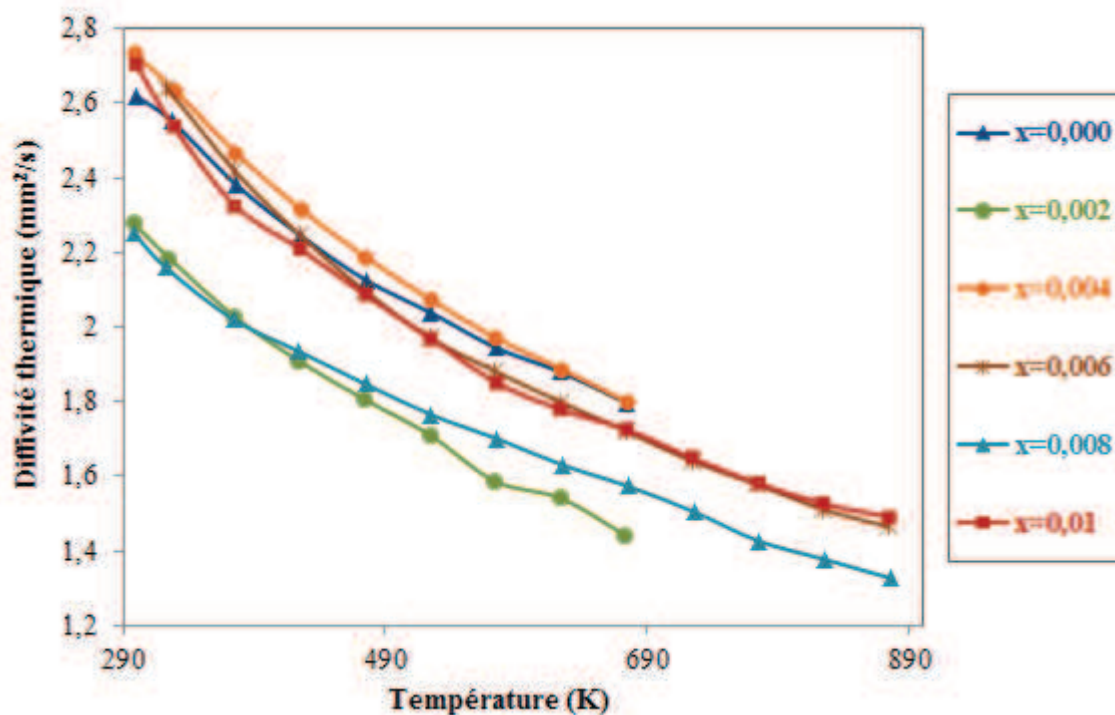


Figure 3.36 Evolution de la diffusivité thermique en fonction de la température (25°C à 600°C) pour les échantillons $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$

La loi de Dulong et Petit [184], énoncée en 1819, indique que « la capacité calorifique molaire C_p des éléments solides est voisine de $3R$ », soit $25 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ pour des solides

monoatomiques comme les métaux. La capacité calorifique des composés formés de deux atomes devrait être le double de celle observée pour les métaux, soit $50 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Etant donné que la masse molaire de l'oxyde d'étain SnO_2 est $M = 150,71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, que la valeur de sa capacité calorifique massique précédemment mesurée est $c_p = 0,36 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, nous obtenons une valeur $C_p = M \cdot c_p = 54 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui est en bon accord avec la loi de Dulong et Petit. Nous pouvons ainsi supposer que la capacité calorifique reste constante à haute température et nous appliquerons cette hypothèse pour les calculs de ZT en fonction de la température. L'évolution du facteur de mérite ($Z = S^2/\rho \cdot \kappa$) en fonction de la température (373K à 873K) des échantillons de la série $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ est montrée sur la Figure 3.107. Le dopage de tantale sur les sites de l'étain permet d'améliorer le facteur de mérite : la valeur maximale est $Z = 4,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour $x = 0,008$. Ce résultat n'est pas incompatible avec le résultat de PF ($x = 0,006$), celui peut être expliqué par plus faible conductivité thermique d'échantillon $x = 0,008$. Cette valeur est plus élevée que celle du composé $(\text{Sn}_{0,99-x}\text{Ta}_x)\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ ($2,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) [149] mais bien loin d'une valeur utilisable pour toute application en thermoélectricité.

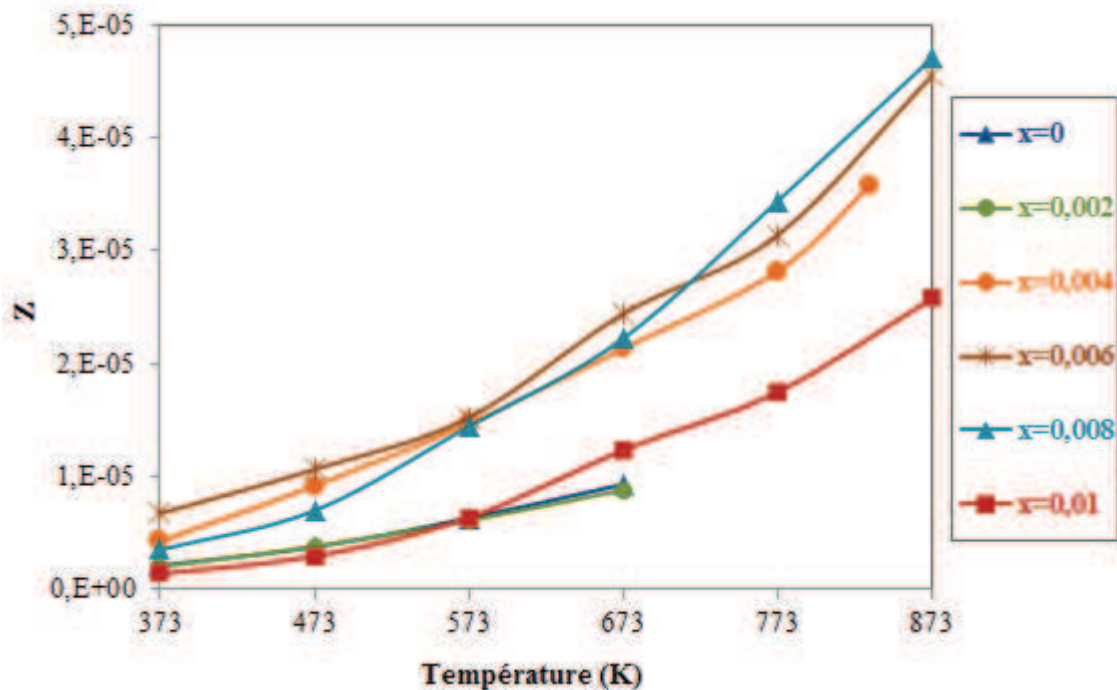


Figure 3.107 Evolution du facteur de mérite Z en fonction de la température pour les échantillons $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$

Conclusions

Pour résumer les résultats de ce chapitre, les composés $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,3$) ont été synthétisés par co-précipitation et nous avons obtenu des poudres nanocristallines des grains d'environ 3 nm. La limite de solubilité est estimée à environ $x = 0,008$. La compacité des échantillons densifiés peut attendre des valeurs aussi élevées que 97%, avec la taille moyenne des grains de 40-60 nm. Le coefficient Seebeck et la résistivité électrique évoluent avec le dopage par Ta dans la maille de SnO_2 , et les meilleures valeurs obtenues sont $S = -82 \mu\text{V/K}$ et $\rho = 3,9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ pour $x = 0,008$, à 873K. Nous avons montré que la conductivité thermique a été diminuée par la nanostructuration. En effet, $\kappa \approx 7 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ et cette valeur est bien plus faible que celle des autres matériaux (matériaux massifs ou monocristaux). Les valeurs maximales de PF et Z pour tous échantillons dans cette étude sont $\text{PF} = 0,19 \text{ mW/m} \cdot \text{K}^2$ pour $x = 0,006$ et $Z = 4,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour $x = 0,008$. Ce résultat est en accord avec la limite de solubilité solide, bien que la valeur maximale de PF à basse température a été observée pour l'échantillon $x = 0,01$. Si l'on compare uniquement avec les autres matériaux à base de SnO_2 , nos matériaux sont intéressants en termes de propriétés thermoélectriques. Malheureusement, ce résultat est moins intéressant en comparaison avec les autres matériaux thermoélectriques déjà reportés et n'est pas suffisant pour l'application thermoélectrique.

Un des points importants clarifiés lors de cette étude est que la conductivité thermique peut être améliorée par la diminution de la taille des grains, dans le cas des oxydes. Lors de la mise en forme par SPS, une croissance de grains de 4 nm à environ 40 nm a été observée. Afin d'aller plus loin dans cette étude nous avons élaboré des échantillons avec des tailles plus faibles et les propriétés thermoélectrique ont également mesurés. Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre 4.

Chapitre 4. Effet de la nano-structuration sur les propriétés thermoélectriques

La découverte et le développement des matériaux thermoélectriques ayant un facteur de mérite élevé ($ZT \geq 1$), ont conduit à deux approches pour ces matériaux. Dans la première approche, les structures cristallines complexes ont été synthétisées et étudiées dans le but d'atteindre les caractéristiques d'un « verre de phonons/cristal d'électrons » (une conductivité thermique faible comme dans le verre, avec une conductivité électrique élevée comme dans les métaux). La seconde approche est centrée sur l'augmentation de la densité électronique des états au niveau de Fermi dans les matériaux nanostructurés et la possibilité d'exploiter la diffusion aux joints des grains conduisant à une réduction de la conductivité thermique.

Ce chapitre est consacré à l'influence de la taille des grains et de la compacité sur les propriétés thermoélectriques à basse et à haute températures.

Dans la première section, je présenterai l'optimisation de l'étape de frittage SPS afin d'obtenir les échantillons denses composant des grains les plus fins possibles.

Dans la deuxième section, je présenterai les études des propriétés thermoélectriques des échantillons précédemment préparés avec la taille des grains de 6 nm à 37 nm, permettant d'observer l'influence de la taille des grains sur les propriétés thermoélectriques.

Afin d'élargir la portée de l'étude sur l'influence de la taille des grains sur les propriétés de transport, l'échantillon ayant la plus petite taille des grains a été choisi et a été recuit à différentes températures, jusqu'à 1400°C. A chaque température, la taille (par estimation de Scherrer sur les diffractogrammes de rayons X) et la compacité (par la mesure de la densité par la méthode de poussé d'Archimède) de ces échantillons ont été déterminées. Ainsi, les propriétés thermoélectriques de cet échantillon à chaque température seront présentées dans la troisième section.

4.1. Optimisation des conditions de frittage SPS

Le moule en carbure de tungstène permet de diminuer la température de frittage SPS par l'augmentation de pression appliquée. Dans nos cas, le moule en carbure de tungstène avec un diamètre de 10 mm a été utilisé, ce moule permet d'augmenter la pression jusqu'à 700MPa, avec une température maximale d'utilisation 500°C.

Trois échantillons de même composition nominale $\text{Sn}_{0,996}\text{Ta}_{0,004}\text{O}_2$ ont été densifiés à différentes conditions de température et de pression (voir tableau 4.1). La vitesse de montée et de descente en température et pression de ces trois échantillons est la même. A titre d'exemple, un programme utilisé pour l'échantillon 04-1 est montré sur la figure 4.1. Cependant, il y a un problème de manipulation : tous les échantillons sont fragiles et ils se sont cassés en plusieurs couches comme des feuillets. Néanmoins, afin d'obtenir les informations concernant la taille des grains et la densité de ces échantillons, ils ont été caractérisés par DRX (affinement Rietveld) et MEB.

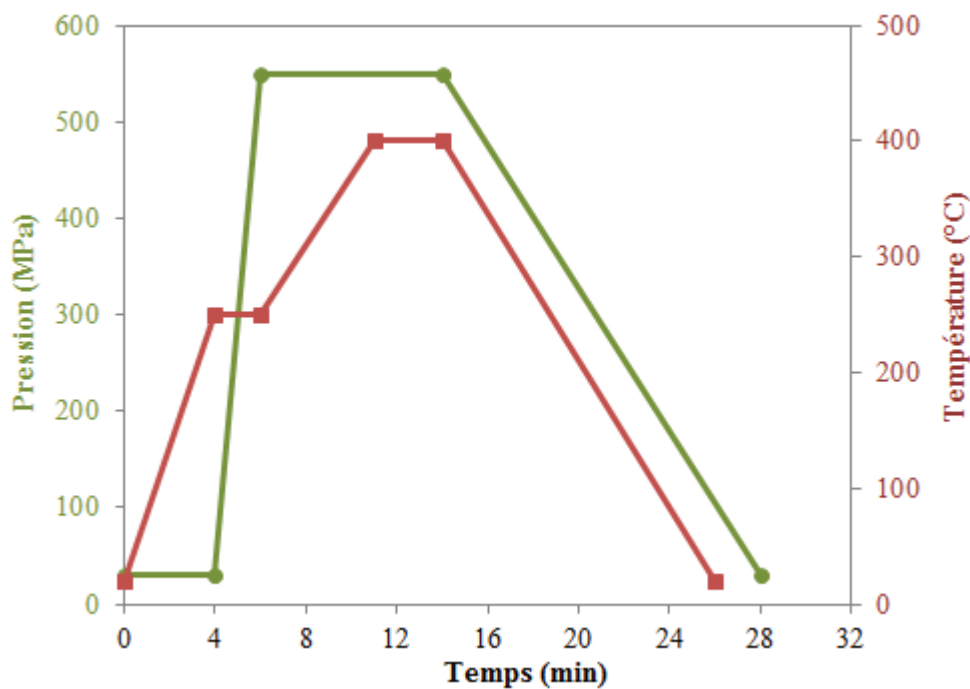


Figure 4.1. Programme de température et de pression de l'échantillon 04-1

La taille des cristallites est estimée par l'affinement Rietveld des diffractogrammes RX, alors que la compacité est estimée par la méthode de la densité. Les résultats sont regroupés dans le tableau 4.1. La taille des cristallites de l'échantillon densifié à 400°C (04-1) est la plus faible, environ de 6 nm. Lorsque la température de frittage augmente (à

450°C, puis à 500°C), cette taille augmente environ 3 fois. La compacité reste malheureusement relativement faible, de 84 à 89%.

Nom	Pression, température	Taille des cristallites, nm	Compacité, %
04-1	550MPa, 400°C	6 ($\pm 0,3$)	84,2 (± 2)
04-2	500MPa, 450°C	16 (± 1)	86,7 (± 2)
04-3	500MPa, 500°C	16 (± 1)	88,8 (± 2)

Tableau 4.1. Taille des cristallites et compacité des échantillons $\text{Sn}_{0,996}\text{Ta}_{0,004}\text{O}_2$ densifiés à différentes températures et pressions

La taille des grains est vérifiée par MEB. Les images obtenues sont présentées sur la figure 4.2. Nous observons clairement des grains de tailles très faibles, autour des 10 nm, pour tous ces 3 échantillons, avec une légère évolution de la taille des grains entre ces 3 échantillons. Ce résultat est en très bon accord avec les résultats précédemment discutés obtenus par affinement Rietveld.

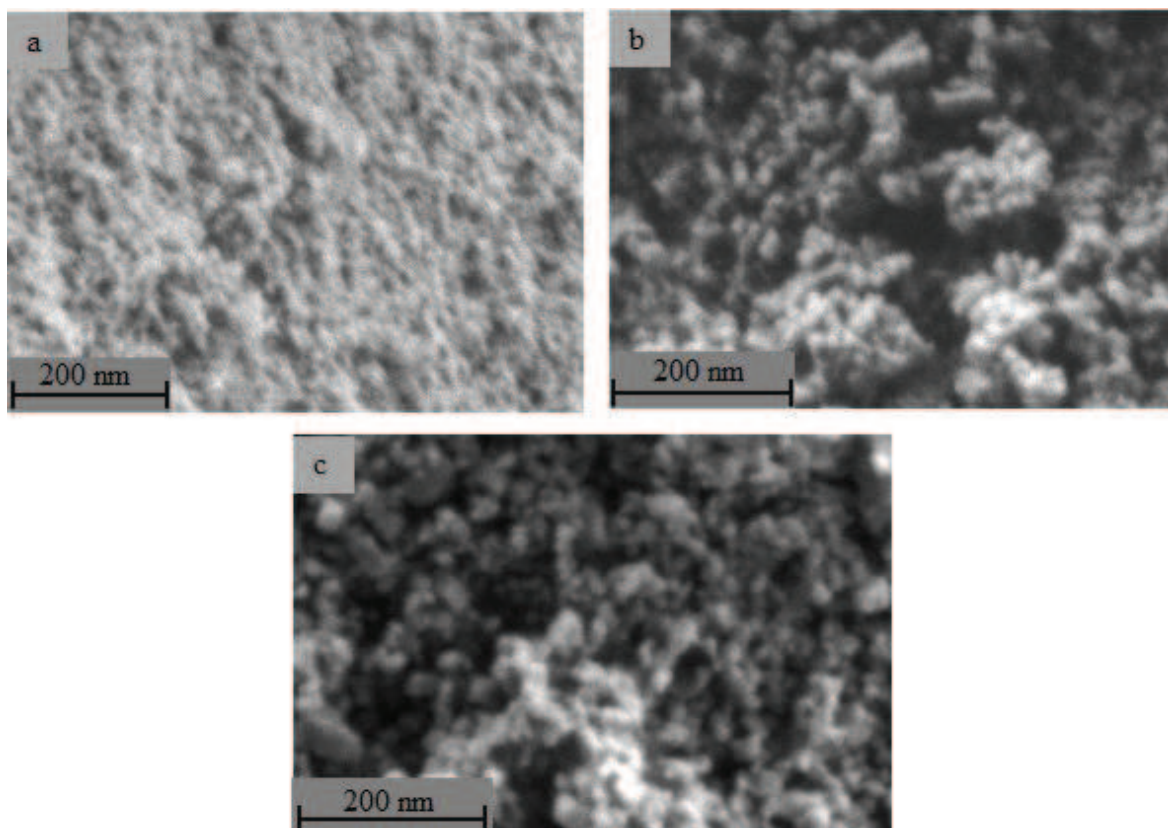


Figure 4.2. Images MEB des échantillons 04-1 (a), 04-2 (b), 04-3 (c)

Afin de résoudre ce problème de fissuration d'échantillons, qui empêche les mesures de propriétés de transport, nous avons modifié le programme de frittage. Concernant la température, la vitesse de montée reste inchangée, de 100°C/min, mais la descente est dissociée en 2 étapes : pendant les premiers 50°C en dessous du palier de frittage, la vitesse de descente est de 10°C/min, puis pour le reste de la descente, elle est de 50°C/min. Quant à la pression, à la montée, l'augmentation de pression est effectuée en 2 étapes : durant la première étape, la pression est montée à 100MPa avec un palier de 5 min puis la pression est montée à pression de frittage avec un palier de 4 min. Les nouveaux programmes ont permis l'obtention des échantillons qui ne casse plus. Les programmes de frittage des échantillons sont détaillés sur les figures 4.3 et 4.4.

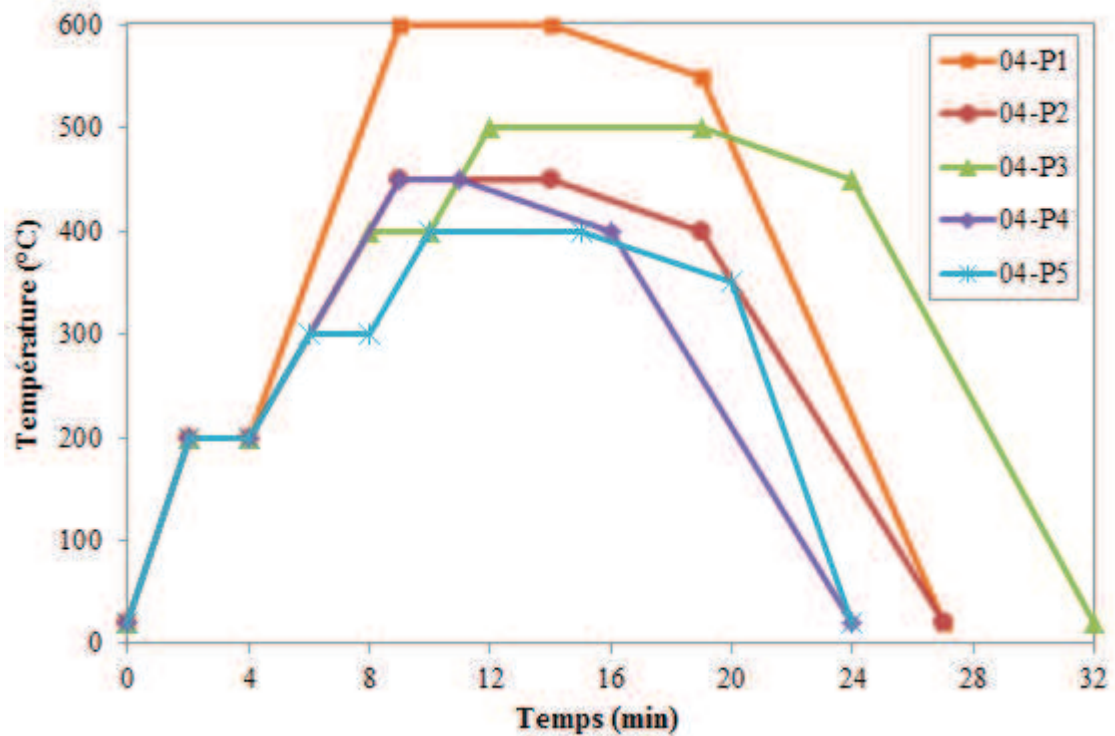


Figure 4.3. Programmes de température

Les spectres DRX obtenus sont présentés sur la figure 4.5. Tous les pics de Bragg sont indexés avec la phase tétragonale de SnO₂ et aucune impureté n'est détectée.

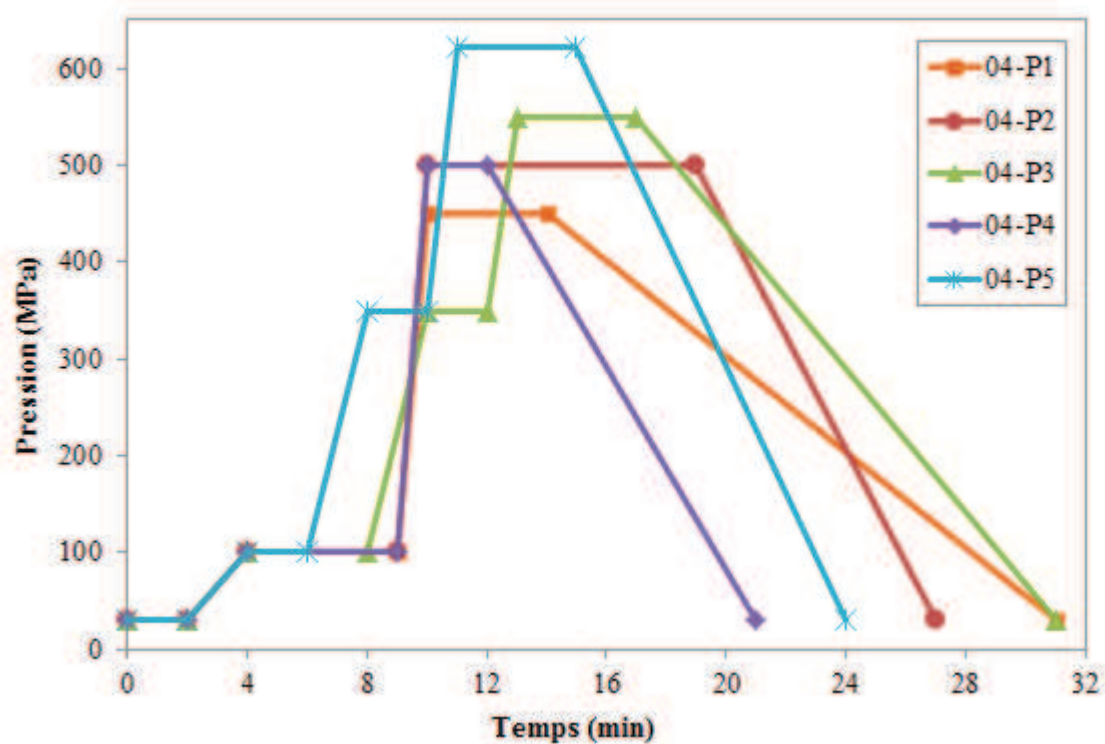


Figure 4.4. Programmes de pression

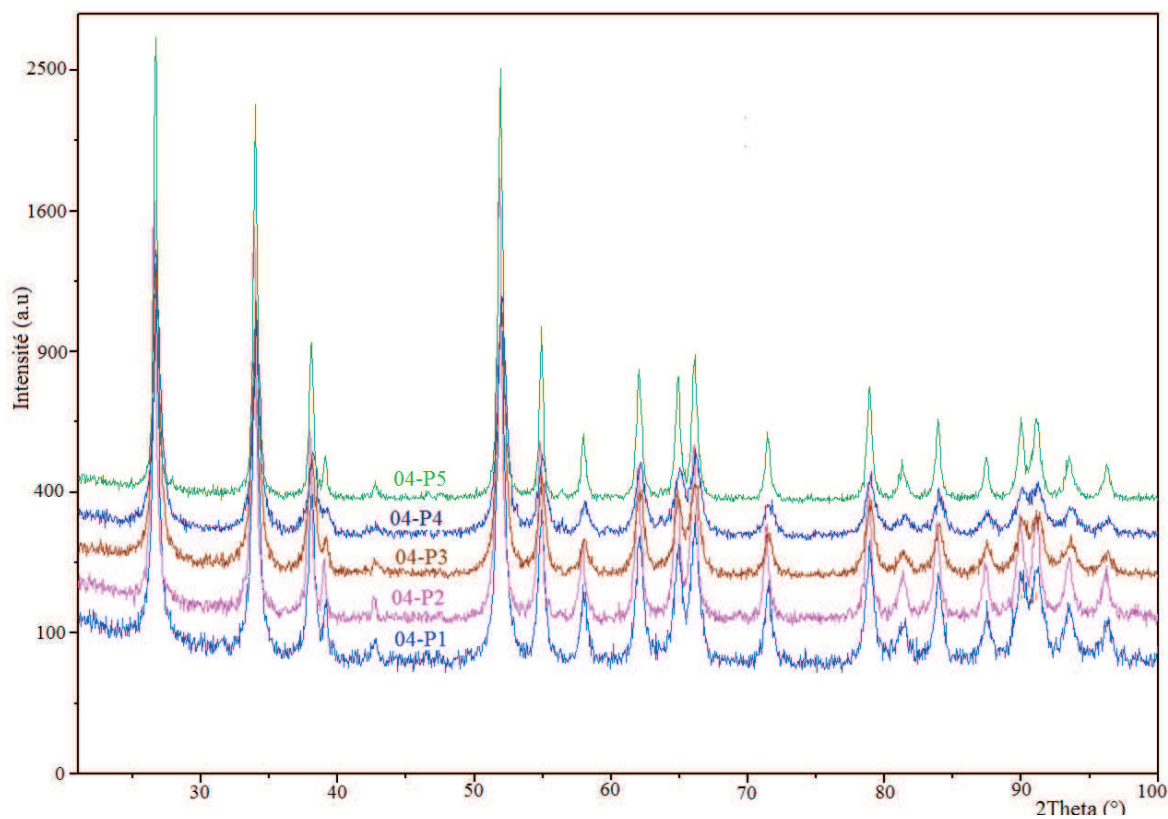


Figure 4.5. Diffractogrammes des rayons X des échantillons 04-P1÷P5

Le tableau 4.2 regroupe la taille des cristallites et la compacité des différents échantillons. La taille des cristallites de l'échantillon 04-P5 est la plus faible, d'environ 6 nm. Cet échantillon a été densifié avec la pression la plus élevée et la plus faible température. En revanche, l'échantillon 04-P1, ayant la plus grande taille des cristallites, a été obtenu avec la plus faible pression et température la plus élevée. Comme on peut s'attendre la température et la pression de SPS jouent un rôle important vis-à-vis de la taille des cristallites des échantillons.

Pour la même température et la même pression, le temps de frittage peut également influencer sur la taille des cristallites. Lorsqu'on compare les deux échantillons 04-P2 et 04-P4, on trouve que la taille des cristallites de l'échantillon 04-P4 avec un temps de frittage plus court est plus faible que celle de 04-P2 ayant un temps de frittage plus long.

De plus, la manière d'augmenter la température et la pression affecte également la taille des cristallites des échantillons. La température de l'échantillon 04-P3 est plus élevée que celle de 04-P2, mais la taille des cristallites de 04-P3 est plus faible que celle de 04-P2. La différence entre ces deux échantillons se trouve dans leurs programmes de température et de pression. Pour l'échantillon 04-P3, la montée de ces deux facteurs est effectuée en plusieurs étapes (figure 4.3 et 4.4).

Les compacités des échantillons sont cependant faibles, moins de 80%. On remarque ainsi que l'augmentation de température et de pression en plusieurs étapes permet d'améliorer la compacité.

Echantillon	Pression, température	Taille des cristallites, nm	Compacité, %
04-P1	450MPa, 600°C	37	77±0,5
04-P2	500MPa, 450°C	25	76,9±0,5
04-P3	550MPa, 500°C	17	77,4±0,5
04-P4	500MPa, 450°C	12	74,6±0,5
04-P5	620MPa, 400°C	6	80,2±0,5

Tableau 4.2. Taille des cristallites et compacité des échantillons densifiés par SPS (utilisé un moule WC)

A partir des résultats obtenus, nous pouvons conclure que, pour obtenir une petite taille des cristallites, l'échantillon devrait être densifié dans des conditions de faible température, de

haute pression et l'augmentation de température et de pression de frittage devrait être effectuée en plusieurs étapes.

4.2. Influence de la taille des grains : part 1 avec des compacités différentes

4.2.1. Coefficient Seebeck et résistivité électrique à basse température

L'étude des performances du SnO₂ en tant que capteur de gaz a montré que les matériaux de SnO₂ pouvaient adsorber facilement des gaz de l'air comme O₂, la vapeur de l'eau (H₂O) ou CO₂ [16][101][181][186][187]. De plus, avec une taille nanométrique (donc très grande surface spécifique), SnO₂ devient très sensible à l'air. Par conséquent, dans un premier temps, le coefficient Seebeck et la résistivité électrique des échantillons 04-P1÷P5 ont été mesurés en fonction du temps à température ambiante, sous vide.

Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 4.6 et 4.7. Comme observé sur la figure 4.6, la résistivité électrique diminue au cours du temps, ce qui est en accord avec le comportement de sensibilité avec des gaz de SnO₂. En effet, avec une grande surface spécifique, SnO₂ nanométrique adsorbe l'oxygène dans l'air, ce qui conduit à un changement des nombres de charge et ce changement entraîne une variation de la résistivité électrique [16][101][181][186][187].

Parmi les travaux concernant les mécanismes d'adsorption, Mizokawa a rapporté que les molécules d'oxygène adsorbées sont transformées en des anions d'oxygène, ce qui conduit à un transfert des électrons de SnO₂ à l'oxygène adsorbé selon les procédés suivants [186] :



Gurlo a rapporté que la nature des espèces d'oxygène ionisées dépendait de la température d'adsorption [101]. A une température inférieure à 150°C, l'adsorption de l'oxygène en surface de SnO₂ est en forme indissociable (O₂⁻_{ads}). A l'inverse, pour une température supérieure à 150°C, l'oxygène adsorbé sous forme de O⁻ ou O²⁻ a été trouvé.

La diminution de la résistivité électrique des échantillons 04-P1÷P5 en fonction du temps peut être expliquée par les processus d'adsorption et de désorption d'oxygène à la surface de ces composés [187]. A température ambiante, ces échantillons adsorbent l'oxygène, ce qui conduit à la diminution du nombre des porteurs de charge. Cette diminution est

cohérente avec l'augmentation de la résistivité électrique. En plaçant l'échantillon sous vide dynamique, la désorption d'oxygène se produit et ce processus entraîne une diminution de la résistivité électrique. En outre, le changement de la résistivité électrique en fonction du temps ou la stabilisation de la résistivité diminue avec l'augmentation de la taille des grains. La variation de la résistivité est beaucoup plus importante pour P5 et devient de moins en moins remarquable pour les P3, P2 puis P1. Cela peut être expliqué par la dépendance de l'influence de l'oxygène sur la taille des grains ou encore à la surface disponible. La sensibilité de SnO_2 à l'oxygène augmente avec la diminution de la taille des grains, une forte diminution, de $15545 \Omega\cdot\text{cm}$ à $0,37 \Omega\cdot\text{cm}$, est observée pour l'échantillon 04-P5

En effet, la résistivité électrique ne dépend pas seulement de la taille des grains, mais aussi de la compacité ou de la porosité. D'une manière générale, une diminution de la compacité ou une augmentation de la porosité conduit à une augmentation de la résistivité électrique. Ce phénomène peut être expliqué par la présence des pores fermés qui empêchent la diffusion de l'oxygène.

Bien que la compacité de l'échantillon 04-P5 soit supérieure à celle de 04-P4, nous observons étrangement que la résistivité électrique de 04-P4 est inférieure à celle de 04-P5. Ceci est en contradiction avec la remarque juste au-dessus. Cependant, il ne faut pas oublier un autre facteur important : la taille des cristallites. Dans notre cas, l'influence de la compacité sur la résistivité électrique est probablement moins importante que l'influence de la taille des grains.

L'évolution du coefficient Seebeck en fonction du temps est présentée sur la figure 4.7. Un même comportement comme pour la résistivité électrique est observé pour le coefficient Seebeck : il y a une diminution de la valeur absolue du Seebeck en fonction du temps. Pour l'échantillon 04-P5 avec la taille des grains la plus faible, une forte diminution de la valeur absolue du Seebeck est constatée, de $-715 \mu\text{V/K}$ à $-153 \mu\text{V/K}$. De plus, la variation du coefficient de Seebeck des échantillons diminue avec l'augmentation de la taille des grains, cette diminution peut être expliquée par le même mécanisme que pour la résistivité discuté ci-haut, avec une dépendance de la surface disponible pour l'absorption de l'oxygène. L'adsorption d'oxygène influe fortement sur les échantillons avec la taille des grains plus faibles et cette influence diminue avec l'augmentation de la taille des grains. Ce résultat est similaire avec le résultat rapporté par Xu *et al.* sur les poudres SnO_2 non-dopé avec la taille

des grains de 5 à 32 nm [187]. Il convient donc de s'interroger sur les applications des matériaux nanométriques pour la thermoélectricité.

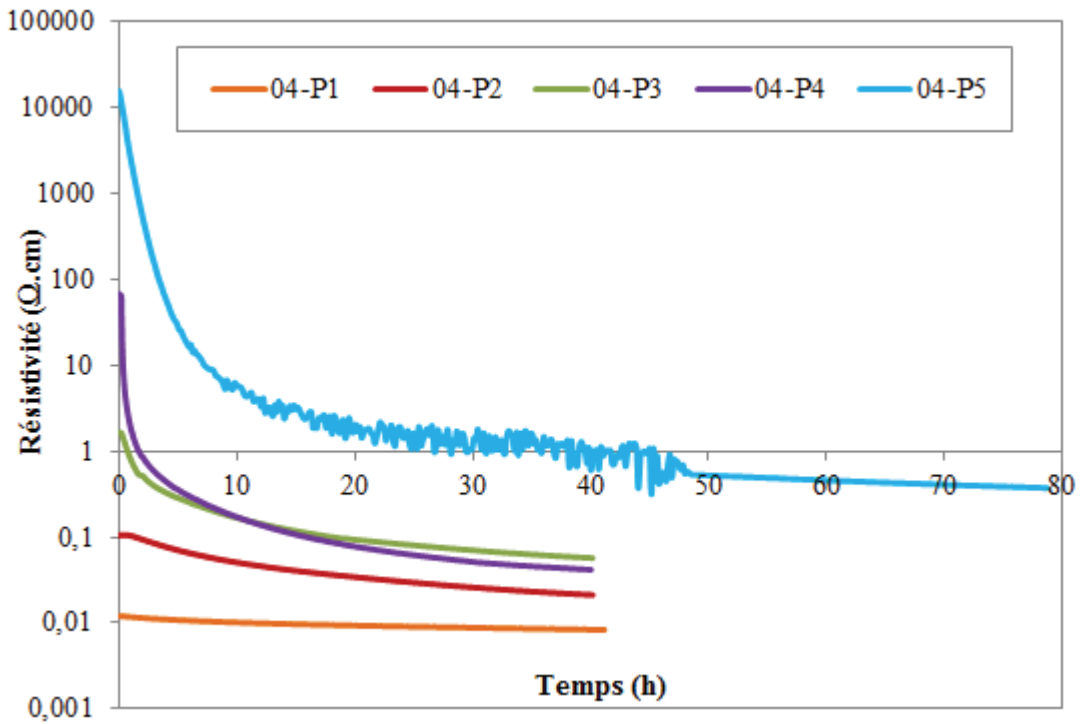


Figure 4.6. Evolution de la résistivité électrique des échantillons 04-P1÷P5 en fonction du temps, à température ambiante et sous vide.

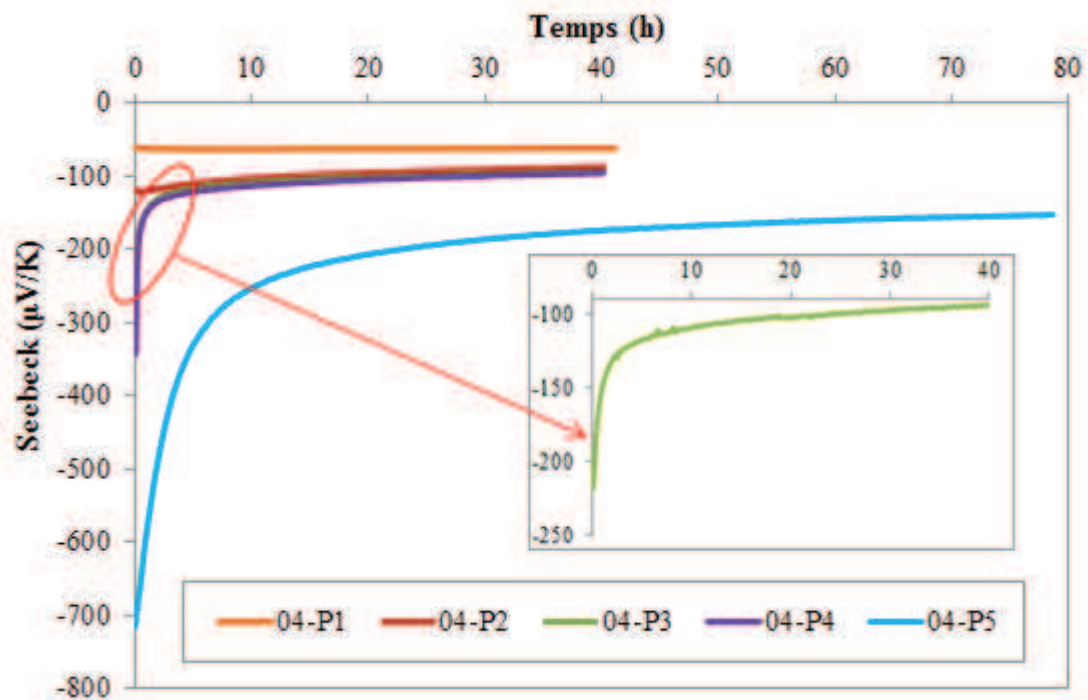


Figure 4.7. Evolution du coefficient Seebeck des échantillons 04-P1÷P5 en fonction du temps, à température ambiante et sous vide

Après la stabilisation du coefficient de Seebeck et de la résistivité électrique en fonction de temps à température ambiante, sous vide, les échantillons ont été caractérisés par de mesures à basse température. La figure 4.8 présente l'évolution du coefficient Seebeck des échantillons 04-P1÷P5 en fonction de la température (de 20K à 300K). Pour une même température, plus la taille des grains est faible, plus la valeur absolue du coefficient de Seebeck est élevée. Ainsi, un écart de $\sim 90 \mu\text{V/K}$ a été observée, à température ambiante, pour l'échantillon 04-P5 avec la taille des grains de 6 nm en comparant avec l'échantillon 04-P1. Cette différence est probablement expliquée par une barrière de potentiel de diffusion aux joints de grains [188][189]. C'est ce mécanisme d'augmentation du coefficient de Seebeck qui est à l'origine des travaux sur les composés nanométriques.

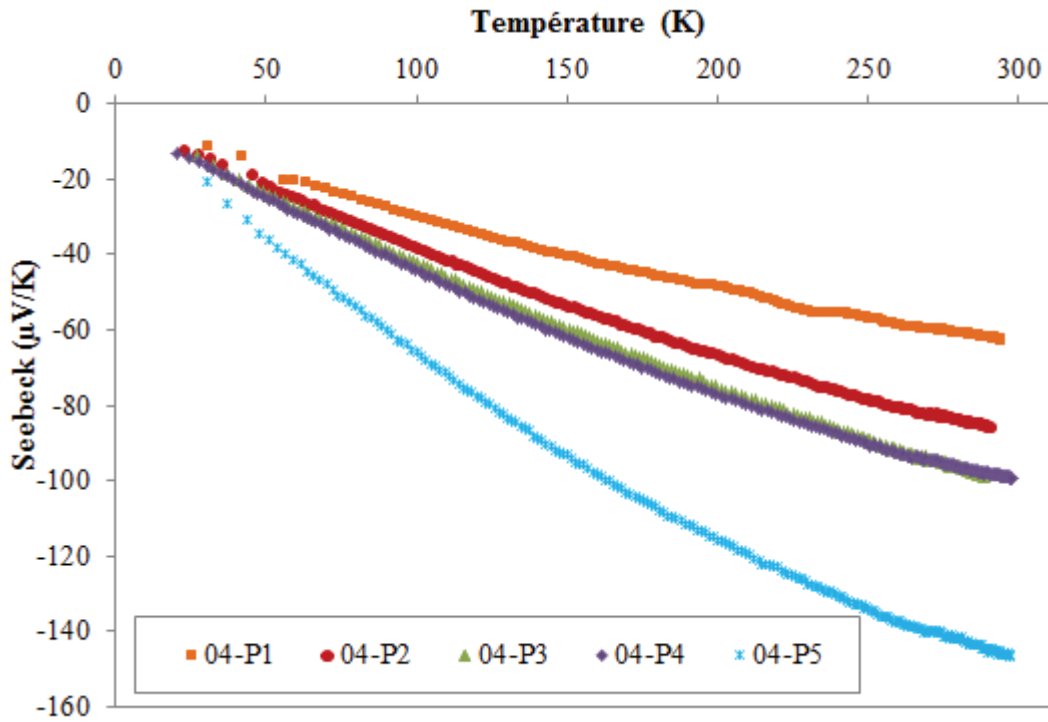


Figure 4.8. Evolution du coefficient Seebeck des échantillons 04-P1÷P5 en fonction de la température

La figure 4.9 montre la variation de la résistivité électrique des mêmes échantillons présentés sur la figure 4.8, en fonction de la température (de 20K à 300K). De manière similaire à ce qui a été observé pour le coefficient Seebeck, la résistivité électrique augmente avec la diminution de la taille des grains. Ainsi, une valeur élevée de la résistivité est constatée pour l'échantillon 04-P5 ayant la taille des grains la plus petite, d'environ 6 nm. L'augmentation de la résistance est probablement liée à l'existence des joints de grains.

A partir des résultats obtenus, on peut conclure que le coefficient Seebeck et la résistivité électrique de SnO_2 nanostructuré augmentent avec la diminution de la taille des grains et l'influence de la densité sur le coefficient de Seebeck et la résistivité électrique est, en comparaison, moins importante.

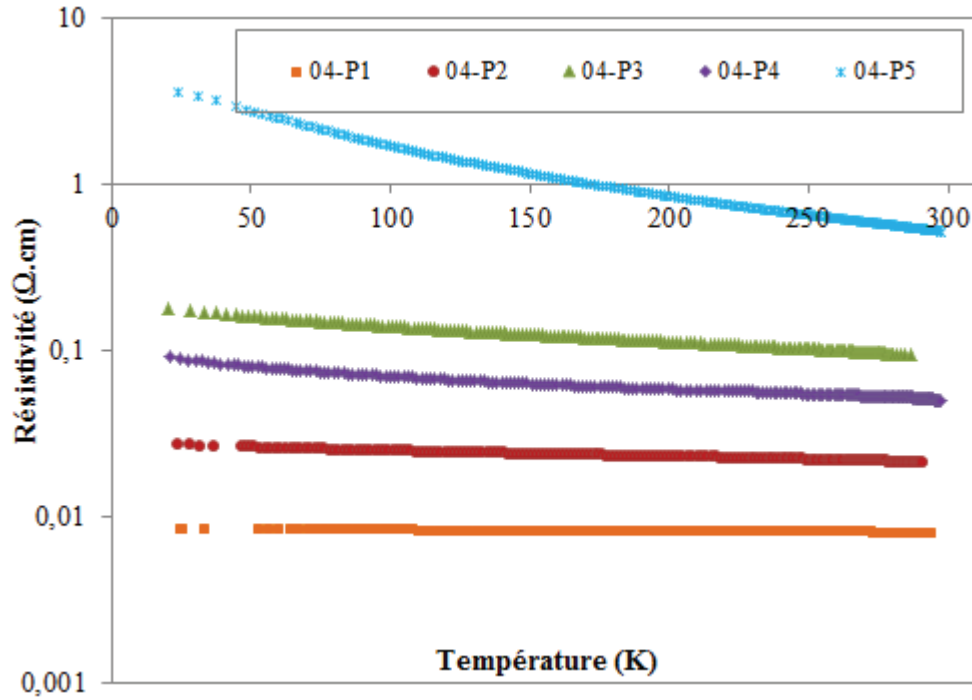


Figure 4.9. Evolution de la résistivité électrique des échantillons 04-P1 à 04-P5 en fonction de la température

4.2.2. Propriétés thermoélectriques à haute température

Afin d'étudier la croissance cristalline en fonction de la température des expériences de diffraction des rayons X in-situ DRX-HTK de 25° à 800°C, avec des paliers à 400°, 600°C et 800°C, ont été effectués pour deux échantillons 04-P4 et 04-P5. A 400°C et à 600°C, nous avons effectué 3 mesures consécutives : juste après avoir atteint la température de consigne, puis au bout d'une heure restant à cette température, puis après deux heures à cette même température. Pour la mesure à 800°C, la DRX des échantillons a été réalisée immédiatement, et puis répétée après une nuit d'attente à cette température. Le fait de répéter les expériences après chaque intervalle de temps nous permettra de déterminer l'évolution de la taille des cristallites en fonction du temps, à une température donnée. Les résultats sont présentés sur la figure 4.10. Pour l'échantillon 04-P4, à 400°C, la taille des grains ne change pas au cours du temps (au bout de 2 heures à cette température). A partir de 600°C, la taille des grains augmente avec l'augmentation de la température. De plus,

nous observons un effet du temps sur la croissance cristalline. Une légère variation de la taille de grains (3-4 nm) a été observée lorsque l'échantillon reste à 800 °C pendant une nuit. Quant à l'échantillon 04-P5, le changement de la taille des grains commence à partir de 400°C et la taille des grains augmente en fonction de la température. De plus, lorsque la température est constante la taille des grains continue à augmenter. L'augmentation de la taille des grains de 04-P5 est plus importante par rapport de celle de 04-P4.

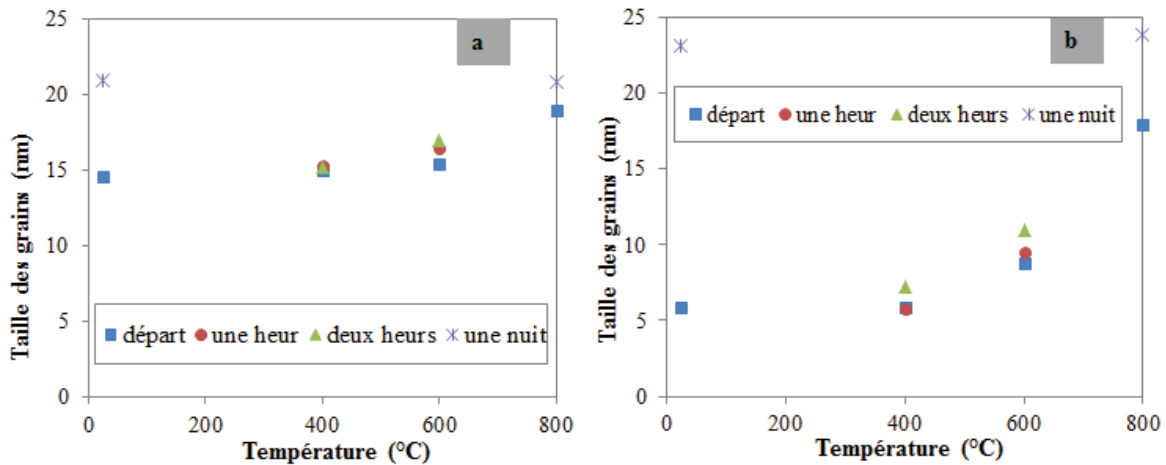


Figure 4.10. Evolution de la taille des grains en fonction de la température et du temps, a) P4 ; b) P5.

4.2.2.1. Coefficient Seebeck et résistivité électrique

Figure 4.11 représente la variation du coefficient Seebeck de deux échantillons 04-P4 et 04-P5 avec la taille des grains de 12 nm et 6 nm, respectivement, en fonction du temps à différentes températures. Lors de la montée en température (100°C à 600°C et 600°C à 800°C), le coefficient Seebeck diminue en fonction de la température pour les deux échantillons. Cette évolution est contraire au comportement des composés $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$, qui est un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (le coefficient Seebeck devrait augmenter avec l'augmentation de la température). Cela peut être expliqué par la croissance cristalline des grains. Lorsque la température augmente, le coefficient de Seebeck est gouverné par deux facteurs opposés : le comportement d'un semi-conducteur et la croissance cristalline des grains. A température constante (600°C et 800°C), le coefficient de Seebeck continue à diminuer pour 04-P5, pendant que le coefficient Seebeck de 04-P4 reste presque inchangé. Ce résultat est cohérent avec la croissance de la taille des grains obtenue en DRX-HTK.

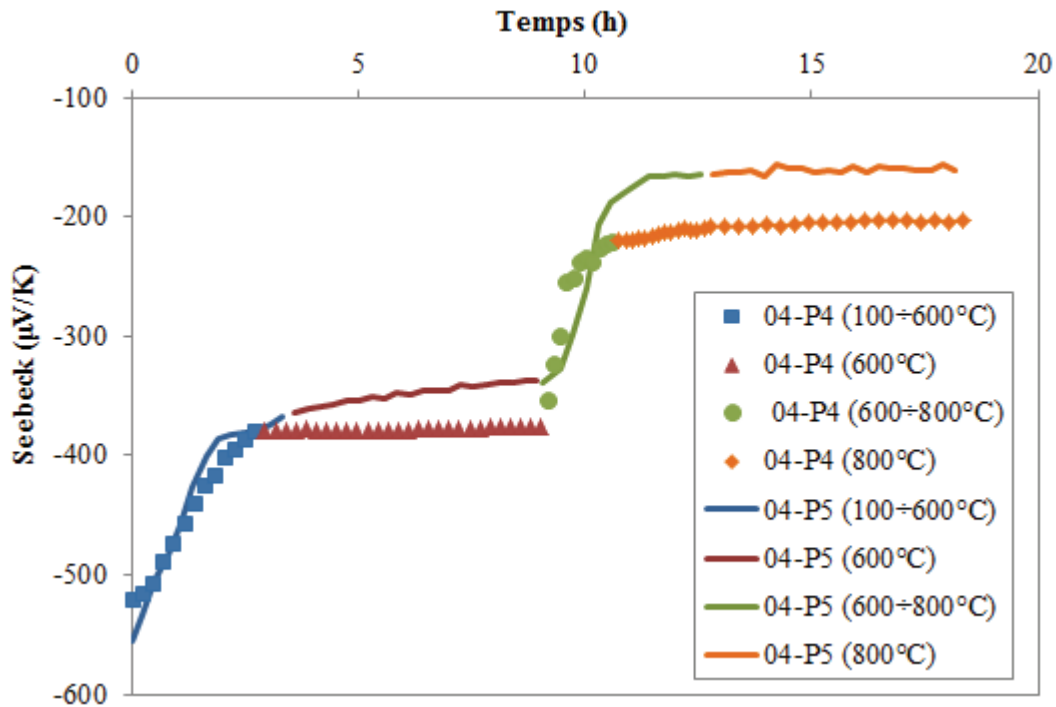


Figure 4.11. Variation du coefficient Seebeck en fonction du temps à différentes températures

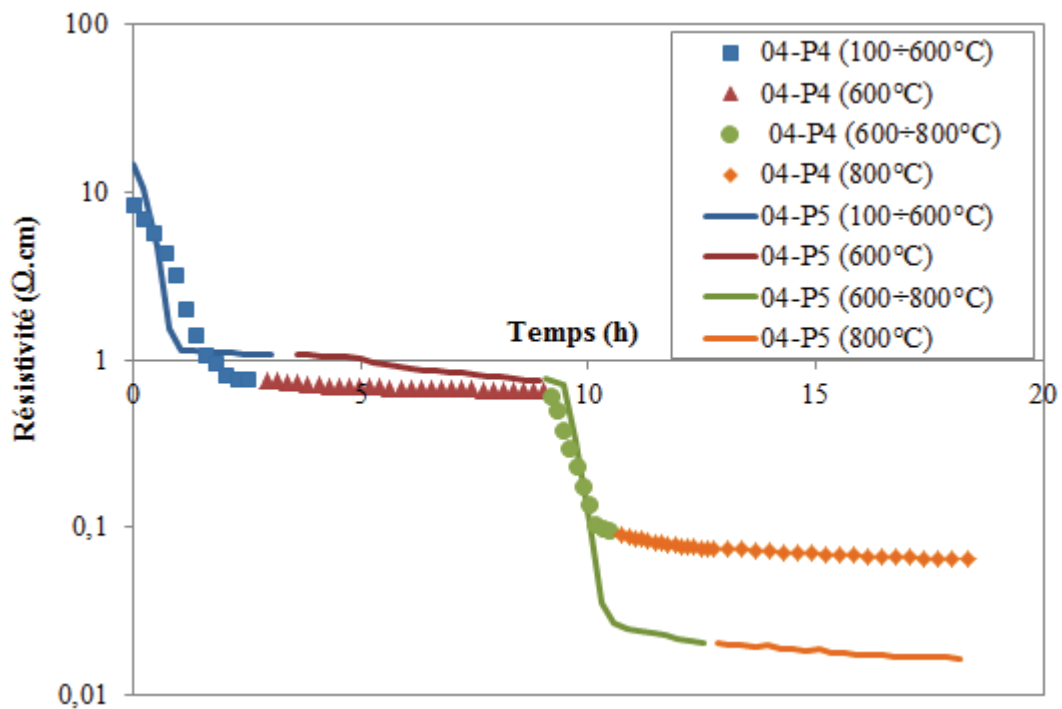


Figure 4.12. Variation de la résistivité électrique en fonction du temps à différentes températures

Dans la section précédente, nous avons montré que l'augmentation de la taille des grains entraînait à une diminution du coefficient Seebeck et aussi de la résistivité électrique. Cette évolution est de nouveau observée lors des mesures de la résistivité électrique à haute

température (Figure 4.12). La résistivité électrique diminue fortement avec l'augmentation de la température pour les deux échantillons. Cette diminution est affectée simultanément par les deux facteurs opposés déjà cités au-dessus : le comportement d'un semi-conducteur et la croissance cristalline des grains. A température constante, pour 04-P5 la résistivité électrique diminue en fonction du temps, cette diminution est dû à la croissance de la taille des grains, tandis que la résistivité de 04-P4 ne change que très peu.

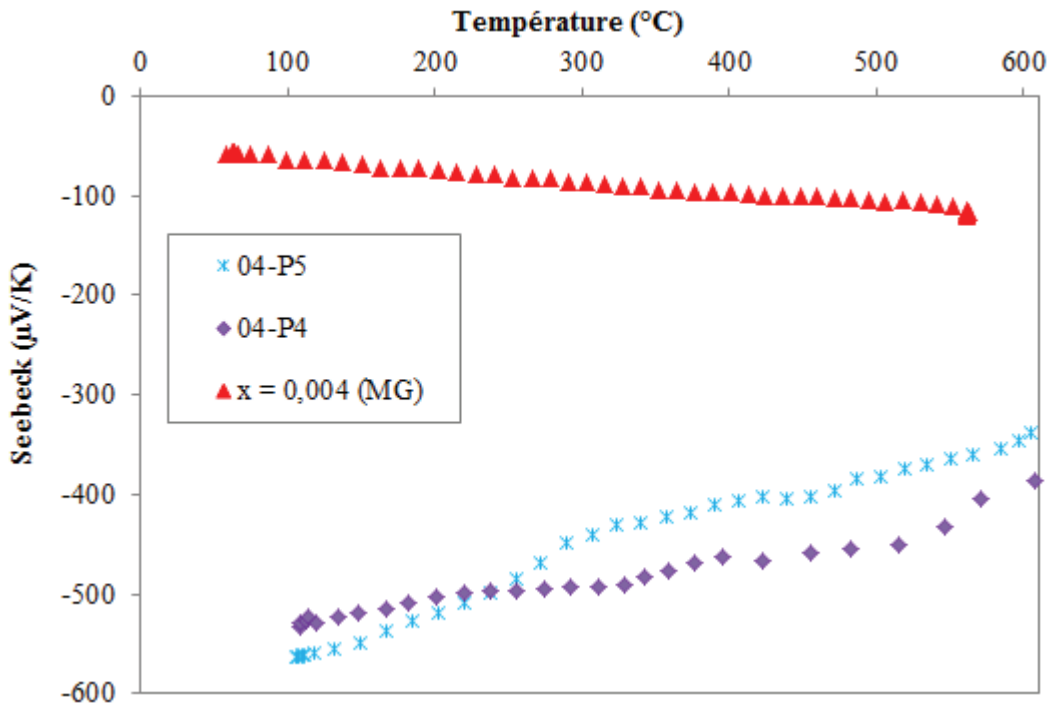


Figure 4.13. Variation du coefficient Seebeck des 3 échantillons 04-P4, 04-P5 et 04-MG en fonction de la température

Les figure 4.13 et 4.14 montre l'évolution du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique des échantillons 04- P4, 04-P5 et l'échantillon $\text{Sn}_{0.996}\text{Ta}_{0.004}\text{O}_2$ (taille des grains : 58,6 nm ; densité : 96,9%) densifié avec un moule en graphite (MG) en fonction de la température. Ces résultats clarifient l'influence de la taille des grains sur le coefficient Seebeck et la résistivité électrique. Pour l'échantillon $x = 0,004\text{-MG}$, qui possède un comportement d'une semi-conducteur avec une large bande interdite de 3,6 eV, le coefficient Seebeck augmente légèrement en fonction de la température et la résistivité électrique diminue très peu avec l'augmentation de la température. Au contraire, le coefficient Seebeck et la résistivité électrique des échantillons 04-P4 et 04-P5 diminue fortement avec l'augmentation de la température. Cette différence de comportement est liée à la taille des grains très différente pour ces deux échantillons.

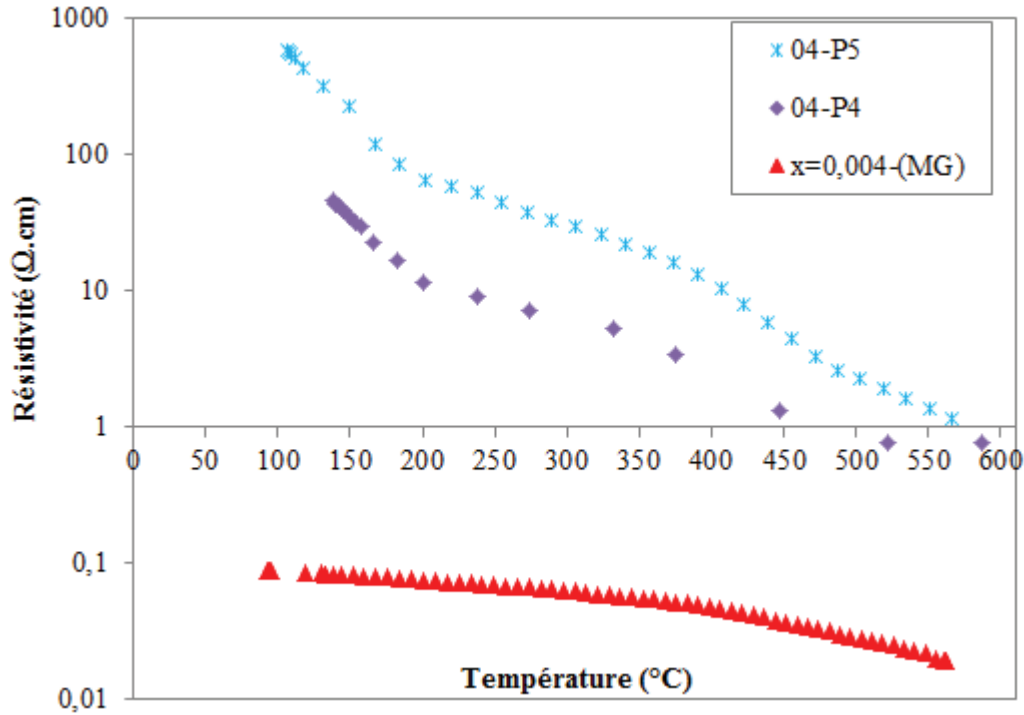


Figure 4.14. Variation de la résistivité électrique des 3 échantillons 04-P4, 04-P5 et 04-MG en fonction de la température

4.2.2.2. Diffusivité thermique

L'évolution de la diffusivité thermique des échantillons 04-P1÷P5 en fonction de la température (de 25°C à 600°C) est montrée sur la figure 4.15. La diffusivité thermique de ces échantillons diminue en fonction de la température. De plus, nous observons une diminution progressive de la diffusivité thermique lorsqu'on passe de l'échantillon P1 à P5. Nous rappelons que la taille des cristallites diminue également dans ce sens-là. Ce résultat est en accord avec le résultat rapporté par Kishimoto *et al.* sur les composés micrométriques Pb-Te de type n [188][189]. Néanmoins, dans le cas de nos composés, l'influence de la taille des grains sur la diffusivité est plus beaucoup plus importante. La valeur de la diffusivité thermique de l'échantillon 04-P5 composé des grains de 6 nm est de 0,6 mm²/s, et cette valeur est environ 4,5 fois inférieure à celle de l'échantillon 04-P1 composé des grains de 37 nm.

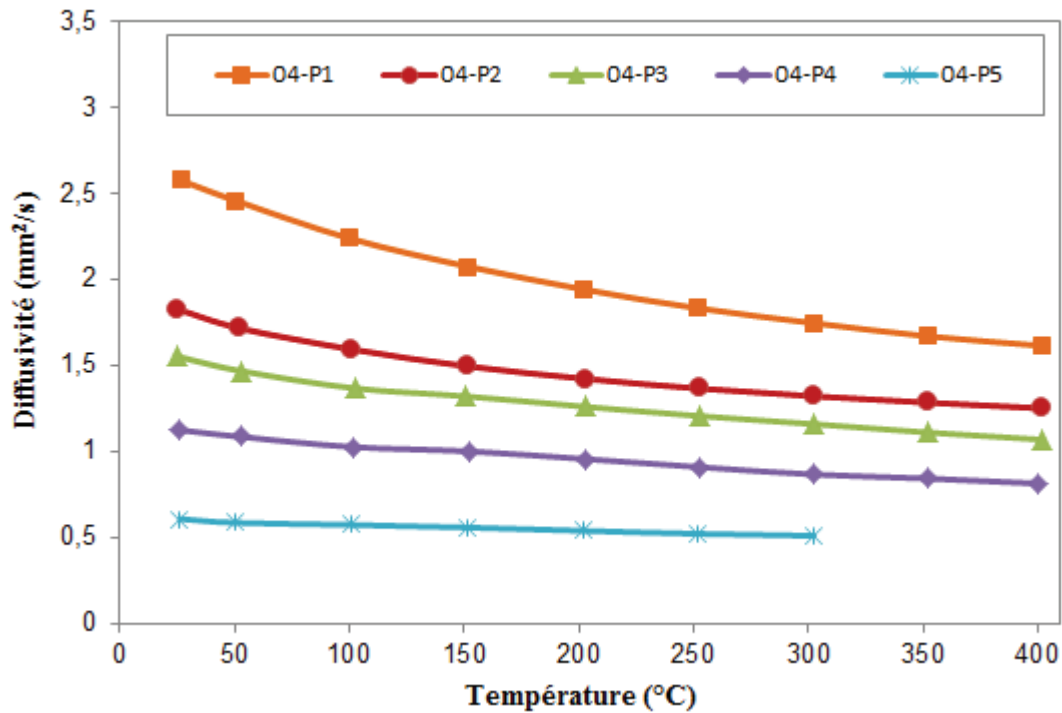


Figure 4.15. Évolution de la diffusivité thermique en fonction de la température (25÷400°C) pour les échantillons 04-P1÷P5

En résumé, la diminution de la taille des grains (de 37 nm à 6 nm) entraîne l'augmentation du coefficient Seebeck, de $-60 \mu\text{V/K}$ à $-149 \mu\text{V/K}$ à 300K, la diminution de la diffusivité thermique, de $2,6 \text{ mm}^2/\text{s}$ à $0,6 \text{ mm}^2/\text{s}$ à 300K, mais conduit aussi à l'augmentation de la résistivité électrique, de $0,008 \Omega.\text{cm}$ à $0,37 \Omega.\text{cm}$ à 300K. Ces résultats permettent d'observer de l'influence de la taille des grains sur les propriétés thermoélectriques de composé $x = 0,004$ à différentes tailles. Néanmoins, leur compacité est différente. Il a été démontré que la compacité influe sur les propriétés thermoélectrique [190][191]. Afin d'éliminer l'influence de la compacité sur les propriétés thermoélectriques et augmenter la taille des grains, l'échantillon 04-P5 a été calciné à différentes températures. A chaque température, la taille des grains a été déterminée par DRX (méthode de Scherrer), MEB ainsi que la compacité. Le coefficient Seebeck et la résistivité électrique ont été mesurés en fonction du temps et de la température, sous vide. La diffusivité thermique ainsi a été mesuré à haute température. Ce résultat sera présenté dans la partie suivante.

4.3. Influence de la taille des grains : part 2 pour une même compacité

Le tableau 4.3 regroupe la taille des grains et la compacité de l'échantillon 04-P5 calciné à différentes températures. On remarque ainsi que la taille des grains augmente avec l'augmentation de la température de frittage, tandis que la compacité reste constante. Cela confirme bien notre objectif initial : préparation des échantillons de même compacité mais présentant des cristallites de tailles différentes. Ainsi, nous pourrions effectuer les études de propriétés thermoélectriques en lien uniquement avec la taille des cristallites.

Nom	Température calcinée	Taille des grains (Scherrer), nm	Compacité, %	Condition expérimentale
P5-0	sans calcination	6	80±1	-
P5-800	800°C	23	80±1	800°C, 1h, sous O ₂
P5-1000	1000°C	40	80±1	1000°C, 1h, sous O ₂
P5-1200	1200°C	94	80±1	1200°C, 3h, sous O ₂
P5-1400	1400°C	300	80±1	1400°C, 3h, sous O ₂

Tableau 4.3. Taille des grains et compacité à différentes températures calcinées

La figure 4.16 présente les images MEB de l'échantillon P5-0 et de l'échantillon P5-1400. La taille des grains pour l'échantillon P5-0 est de moins de 10 nm. Pour l'échantillon P5-1400, la taille de grains est d'environ 200 nm avec une large distribution

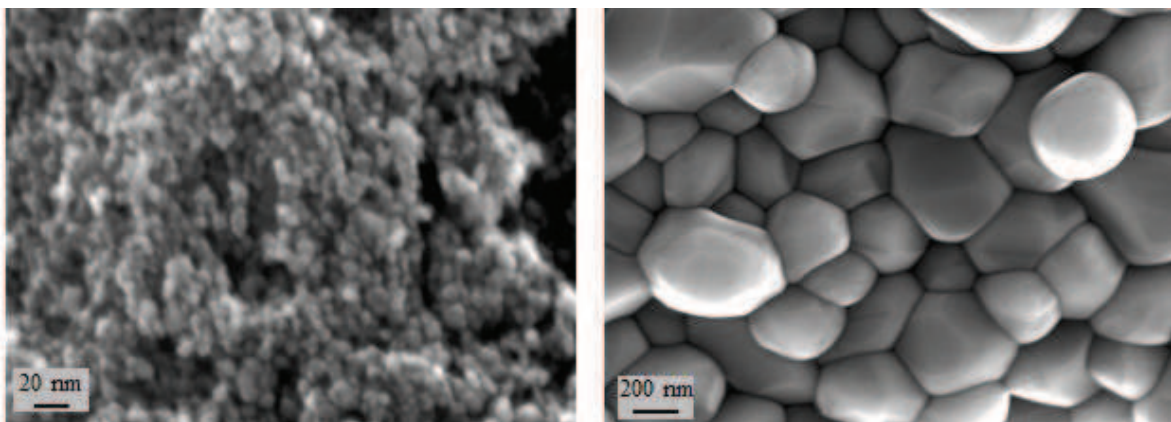


Figure 4.16. Images MEB de l'échantillon P5-0 et P5-1400

La figure 4.17 présente la variation de la résistivité électrique en fonction du temps, à température ambiante, et en fonction de la température, pour l'échantillon P5-0, 800, 1000, 1200, 1400. La résistivité électrique en fonction du temps, représentée sur la figure 4.17 a, diminue au cours du temps, ce qui est similaire avec le résultat obtenu précédent (section 2.1). La figure 4.17b présente l'évolution de la résistivité en fonction de la température (de 30K à 300K). Dans ce cas, le comportement de la résistivité électrique est compliqué lorsque la taille des grains évolue. Pour les tailles des grains inférieures à 90 nm, la résistivité électrique diminue en fonction de l'augmentation de la taille des grains. Au contraire, elle augmente pour les tailles supérieures à 90 nm. Ce résultat peut être expliqué par l'influence de la taille des grains et l'adsorption d'oxygène sur la résistivité électrique. Pour les échantillons avec la taille des grains petite (taille nanométrique), l'adsorption d'oxygène entraîne la diminution de la résistivité électrique avec l'augmentation de la taille des grains. Pour les échantillons avec la taille des grains supérieure à 90 nm, l'influence de la taille des grains est plus importante que celle de l'adsorption d'oxygène, ce qui remarque de remonter la résistivité électrique.

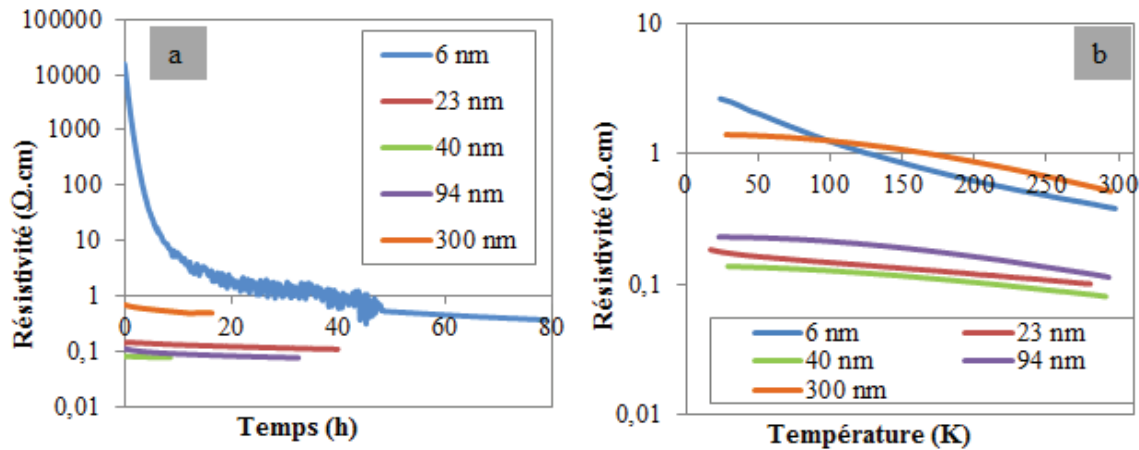


Figure 4.17. Variation de la résistivité électrique en fonction du temps (a) et de la température (b) pour les échantillons 04-P5 composant des grains de tailles différentes

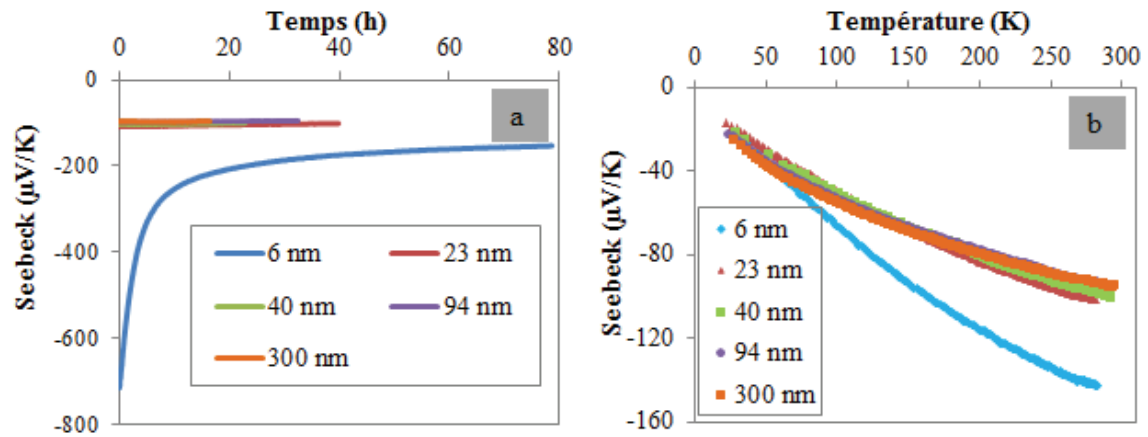


Figure 4.18. Variation du coefficient Seebeck en fonction du temps (a) et de la température (b) pour les échantillons 04-P5 composant des grains de tailles différentes

L'évolution du coefficient (absolu) de Seebeck en fonction du temps sous vide et en fonction de la température est présentée sur la figure 4.18. Le coefficient (absolu) de Seebeck diminue en fonction du temps et avec l'augmentation de la taille des grains, mais cette diminution est moins importante pour les échantillons avec une taille des grains supérieure à 23 nm. Pour une même compacité, si la taille des grains supérieure à 23 nm, l'influence de la taille sur le coefficient Seebeck est négligeable.

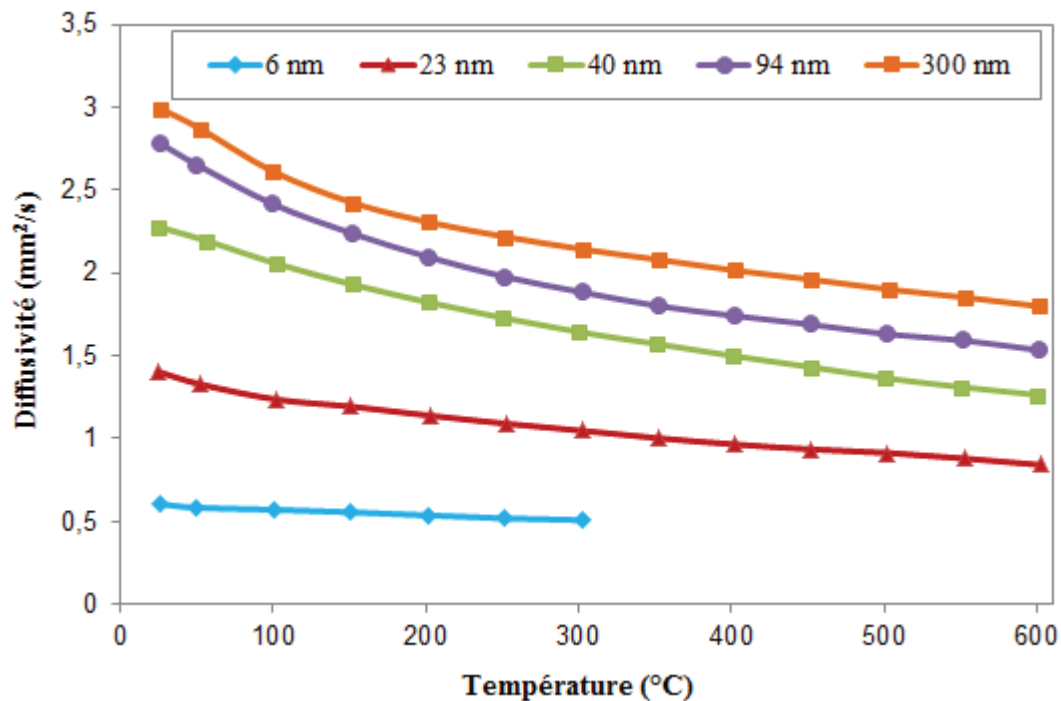


Figure 4.19. Evolution de la diffusivité thermique en fonction de la température à différentes taille des grains

La figure 4.19 présente la diffusivité thermique en fonction de la température (de 25°C à 600°C) pour différentes tailles des grains. Dans les paragraphes précédents, il a été montré que la diffusivité thermique diminue avec une diminution de la taille des grains et nous observons de nouveau ce comportement dans ces échantillons. La diffusivité thermique diminue de 3 mm²/s à 0,6 mm²/s lorsque la taille des grains passe de 300 nm à 6 nm. Dans le cas de la diffusivité thermique, l'influence de la taille des grains joue un rôle plus important.

La taille de grains des composés SnO₂ dopé Ta a été diminuée par l'utilisation d'un moule en carbure de tungstène. La plus petite taille, environ 6 nm, est obtenue lorsque l'échantillon est densifié à 400°C, sous une pression de 630 MPa.

La diminution de la taille des grains permet d'augmenter le pouvoir thermoélectrique, mais conduit également à une augmentation de la résistivité électrique. Par conséquent, le facteur de puissance est peu modifié, de 0,65 mW/K².m à 0,41 mW/K².m pour les échantillons avec une taille des grains de 6 nm et 37 nm, respectivement. La diminution de la taille des grains diminue aussi la diffusivité thermique, de 3 mm²/s à 0,6 mm²/s pour ces deux échantillons.

En outre, nous avons démontré que l'influence de la taille des grains sur les propriétés thermoélectriques des échantillons nanostructurés est plus importante que celle de la compacité.

Chapitre 5. Nano-composites ZnO - SnO₂

Suite aux résultats discutés dans les chapitres précédents, nous remarquons que la nano-structuration des matériaux à base de SnO₂ a permis de réduire, d'une manière remarquable, la conductivité thermique. Cependant, les valeurs de ZT obtenus n'ont pas été satisfaisantes. De plus les matériaux nanostructurés de type SnO₂ ne sont pas stables sous air, en raison de leur grande surface spécifique (voir partie 3, chap. 3). Nous avons décidé d'élargir nos recherches vers d'autres systèmes, tout en se basant sur les résultats obtenus pour SnO₂.

Récemment, l'incorporation des constituants nanométriques dans les matériaux massifs pour former des nano-composites a été d'un intérêt considérable pour la thermoélectricité [22][192][193][194][195][196]. L'objectif de cette approche est d'introduire de nombreuses interfaces *via* des nano-inclusions. Malgré une possible diminution de la conductivité électrique ce système permettrait de réduire la conductivité thermique de manière significative et en même temps d'augmenter le coefficient Seebeck [22]. Des nano-composites ayant des propriétés thermoélectriques plus intéressantes que celles des matériaux massifs ont déjà été étudiés [192][193][194][195][196]. Mi *et al.* ont préparé des nano-composites Yb_{0.15}Co₄Sb₁₂/nano-inclusion CoSb₃, et une valeur maximale de ZT de 0,95 a été obtenue à 700K (ZT = 0,71 à 700K pour Yb_{0.15}Co₄Sb₁₂) [192]. Li *et al.* ont rapporté une valeur maximale de ZT de 1,43 à 800K pour le cas d'In_xCe_yCo₄Sb₁₂/nano-inclusion InSb [193]. Le mélange de nano-inclusion YSZ (yttria stabilized zirconia) avec les composés SrTiO₃ dopé Nb a amélioré les propriétés thermoélectriques, ce qui conduit à une augmentation du facteur de mérite, de 0,025 à 0,21 pour SrTiO₃ dopé Nb et SrTiO₃ dopé Nb/YSZ, respectivement [194].

Nous avons préparé et étudié un nouveau nano-composite (nanomatériaux à base de ZnO/nano-inclusion SnO₂ dopé Ta). L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type n. ZnO a attiré l'attention des chercheurs dans le domaine de thermoélectricité depuis la découverte de Otaki sur les composés ZnO dopé Al [79]. Même si ces composés possédaient une valeur élevée de conductivité thermique : $\sim 40 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à la température ambiante et ~ 7

W.m⁻¹.K⁻¹ à 1000 °C, son grand facteur de puissance, $\sim 1,4 \times 10^{-3}$ W.m⁻¹.K⁻² à 1000 °C conduit à des performances thermoélectriques intéressantes.

D'autre part, nous voulions étudier d'autres dopants pour ZnO, et ainsi, l'étude des composés ZnO dopé Gd a été menée. Une étude préliminaire dans notre groupe sur les propriétés thermoélectriques de ZnO dopé avec les terres rares (La³⁺, Ce³⁺, Ce⁴⁺, Sm³⁺, Y³⁺, Gd³⁺) a montré que Gd³⁺ était le meilleur dopant dans cette série. Cela nous conduit à concentrer notre étude sur ce dopant. Quelques travaux sur ZnO dopé Ln³⁺ ont été rapportés dans la littérature mais les résultats sont contradictoires. Les cations Ln³⁺ étaient principalement situés aux joints des grains de ZnO si la méthode de synthèse de l'état solide a été utilisée [197][198]. Toutefois, les cations Eu³⁺ ont été incorporés dans la maille de ZnO, d'après une étude de Lime *et al.*, lorsqu'ils ont été préparés par la méthode sol-gel Pêchini [199]. En ce qui concerne le gadolinium, il y a quelques études qui montrent que l'incorporation des cations Gd³⁺ dans la maille de ZnO, conduit à une augmentation de la concentration des porteurs de charge [200][201]. Cependant, aucune limite de solubilité n'a été déterminée et aucune étude d'influence de la concentration de dopant n'a été effectuée. Il est donc important d'étudier l'incorporation de Gd³⁺ dans la maille de ZnO, et ainsi que de déterminer les propriétés thermoélectriques de ces composés dopés.

Notre étude sur la solubilité de Gd dans la maille de ZnO, les propriétés thermoélectriques de la série Zn_{1-x}Gd_xO et ainsi que les propriétés thermoélectriques de nano-composites de ZnO dopé Gd/nano-inclusion SnO₂ dopé Ta seront présentées dans ce chapitre.

Dans la première section, nous présenterons une étude bibliographique sur la structure cristalline de ZnO et ses propriétés thermoélectriques.

Dans la deuxième section, la structure cristalline des nano-poudres synthétisées et des échantillons densifiés par SPS seront présentées. L'affinement Rietveld sur les diffractogrammes de ces échantillons donnera les informations des paramètres de maille et la taille des cristallites. Puis, la limite de solubilité de Gd dans la solution solide avec ZnO sera discutée. Les propriétés thermoélectriques des composés Zn_{1-x}Gd_xO seront également présentées dans cette deuxième section.

En ce qui concerne les nano-composites (le mélange de Zn_{0,997}Gd_{0,003}O et des nano-conclusions Sn_{0,996}Ta_{0,004}O₂), la troisième section présentera la préparation et les mesures

du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique en fonction de la température (de 30K à 300K).

5.1. Introduction sur ZnO

L'oxyde de zinc présente trois types de structures : wurtzite, blende et de type NaCl. La structure cristalline de ZnO la plus courante est la wurtzite, qui est une structure se symétrie hexagonale. Elle est la plus stable à température et pression ambiantes. La structure blende (ou sphalérite) est une forme rare de ZnO, elle peut être synthétisée par la croissance d'une couche mince de ZnO sur un substrat. Enfin, la structure cubique à faces centrées de type NaCl est observée à température ambiante, lors d'une application d'une grande pression hydrostatique (10-15 GPa) au ZnO de structure wurtzite [202].

Dans les conditions de préparations classiques telles que dans notre cas, ZnO possède une structure wurtzite hexagonale avec des paramètres de maille $a = 3,25 \text{ \AA}$ et $c = 5,20 \text{ \AA}$ [203]. Le rapport de c/a est égal à 1,633 qui correspond à une structure compacte classique.

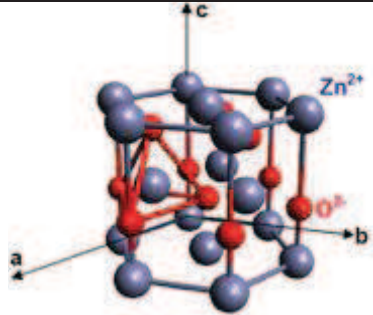
Phase wurtzite	hexagonale
Structure cristalline	
Groupe d'espace	P 6 ₃ mc
Rayons atomique	$r(\text{Zn}^{2+}) = 0,74 \text{ \AA}$ $r(\text{O}^{2-}) = 0,114 \text{ \AA}$
Masse volumique	$5,66 \text{ g.cm}^{-3}$
Energie du gap	$3,37 \text{ eV}$

Tableau 5.1. Généralités sur l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type n, en raison des lacunes d'oxygène et / ou de Zn interstitiel, avec une large bande interdite ($\sim 3,37 \text{ eV}$) [202]. La conductivité thermique du composé ZnO non-dopé est très élevée, par exemple, $\sim 49 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 300K

et $\sim 10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 1000K [78], qui est défavorable pour la thermoélectricité. Toutefois, la propriété de transport électrique de ZnO est intéressante, avec une grande mobilité des porteurs, au-delà de $200 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 300K, comme rapporté par Lin *et al.* [204].

Parmi les différents éléments de dopage, les composés ZnO dopé avec Al présentent un facteur de mérite intéressant, comme démontré par Ohtaki *et al.* [78]. Ces composés possèdent une concentration élevée des porteurs de charge. La concentration des porteurs de charge passe de $5,2 \times 10^{-17} \text{ cm}^{-3}$ pour ZnO non-dopé à $7,2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour ZnO dopé 2%Al. Malgré sa conductivité thermique élevée, de $\sim 7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 1000°C, le facteur de mérite du composé ZnO dopé 2% at. Al est de $ZT \sim 0,3$ à 1000°C, avec un facteur de puissance de $1,4 \times 10^{-3} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$. Ensuite, une valeur élevée du facteur de mérite $ZT \sim 0,65$ a été obtenue pour les composés ZnO dopés simultanément par Al et Ga [80]. En comparaison avec les composés dopés seulement par de l'Al, la conductivité thermique a diminué à $\sim 5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, à 1000°C et le facteur de puissance a augmentée à $2,4 \times 10^{-3} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$, à 1000°C. Néanmoins, il n'y a pas d'autres groupes qui peuvent reproduire les mêmes résultats.

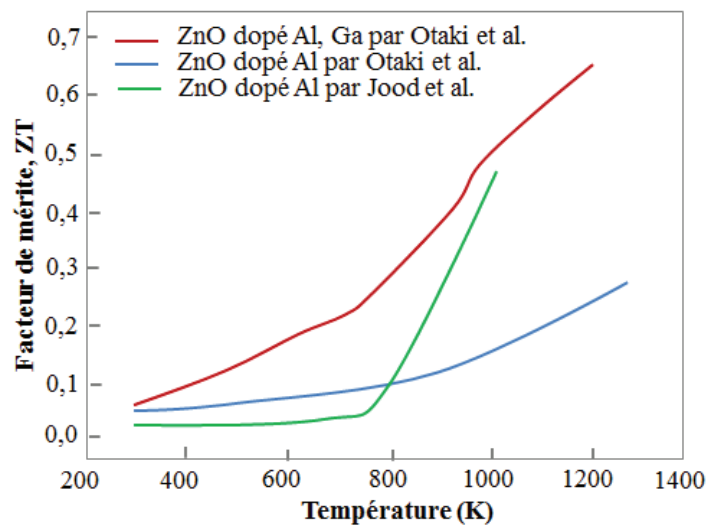


Figure 5.1. ZT des matériaux thermoélectriques à base de ZnO, auprès les travaux cités en références [78][80][205]

Comme démontré dans les chapitres précédents, la nanostructuration permet une amélioration des propriétés thermoélectriques des matériaux conventionnels. Ainsi, cette amélioration a été observée dans les nano-matériaux à base de ZnO. Kinemuchi *et al.* A synthétisé des nanoparticules ZnO avec une taille des grains de 30 nm qui conduit à une forte diminution de la conductivité thermique, égale à $4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, à 800°C, pour ZnO

non-dopé [205]. Ensuite, des nanomatériaux ZnO dopés Al ayant une conductivité thermique très faible, de $2,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, ont été rapportés par Jood *et al.* [206].

5.2. Synthèse et caractérisation de Zn_{1-x}Gd_xO

5.2.1. Synthèse de ZnO dopé Gd par méthode sol-gel Péchini

Les échantillons ZnO dopé Gd ont été synthétisés par une méthode sol-gel de Péchini [202], selon la figure 5.2. Gd(NO₃)₃.6H₂O (Aldrich, 99,99%) et Zn(NO₃)₂.6H₂O (Aldrich, $\geq 99\%$, % métaux inférieurs à 50 ppm) ont été utilisés comme précurseurs. Ils ont été dissouts dans un petit volume d'eau distillée ($\sim 20 \text{ ml}$), à température ambiante.

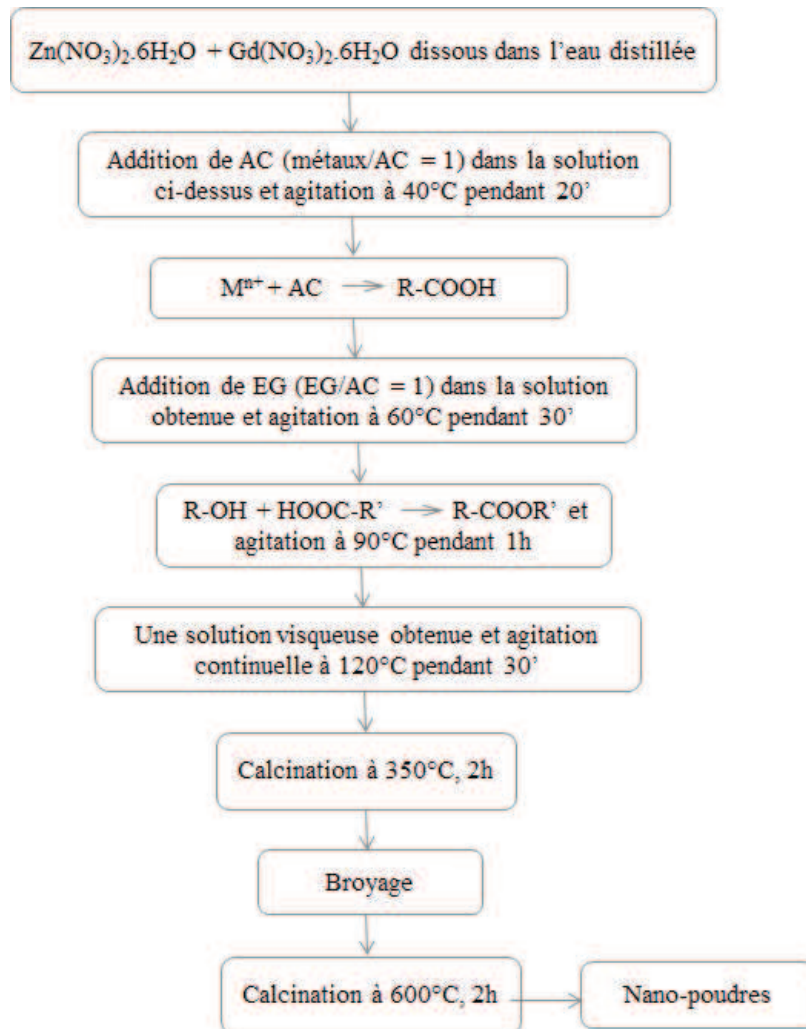


Figure 5.2. Schéma de processus de préparation de nano-poudres ZnO dopé Gd

Afin de former des complexes avec des cations métalliques, l'acide citrique (AC) a été utilisé comme un agent chélatant avec le rapport métaux/AC = 1. Pour améliorer

l'homogénéité, la solution a été chauffée dans un bain d'huile jusqu'à 40°C et a été agitée en continu pendant 30 min.

L'éthylène glycol (EG) a été ajouté (le rapport EG/métaux = 1) comme un agent de liaison au cours du procédé de polymérisation avec des chélates métalliques. Dans cette étape, la température a été montée à 60°C pendant 30 min, puis à 90°C pendant 1 h afin d'évaporer lentement le solvant. Cette étape est cruciale pour promouvoir l'estérification entre les groupes hydroxyle d'EG et les groupes d'acides carboxyliques d'AC. Une solution très visqueuse est obtenue. Cette solution a été ensuite chauffée à 120 °C pendant 30 min. Une matrice des complexes métaux-citrate immobilisés dans un réseau de polyester rigide a été obtenue. Après chauffage à 350 °C, pendant 2 h, sous air, un précurseur gris-noir est formé. Enfin, ce produit a été broyé et chauffé pendant 2 h à 600 °C, sous air, et une poudre blanche est obtenue. La température de calcination de 600 °C a été déterminée grâce à l'analyse thermogravimétrique (ATG-DSC). La figure 5.3 montre les courbes ATG-DSC du précurseur gris-noir. Nous avons observé sur la courbe DSC deux pics exothermiques. Ces deux pics correspondent à la décomposition précurseur et la combustion des composés organiques. Selon cette analyse, la décomposition complète des produits organiques se produit au-dessous de 550 °C.

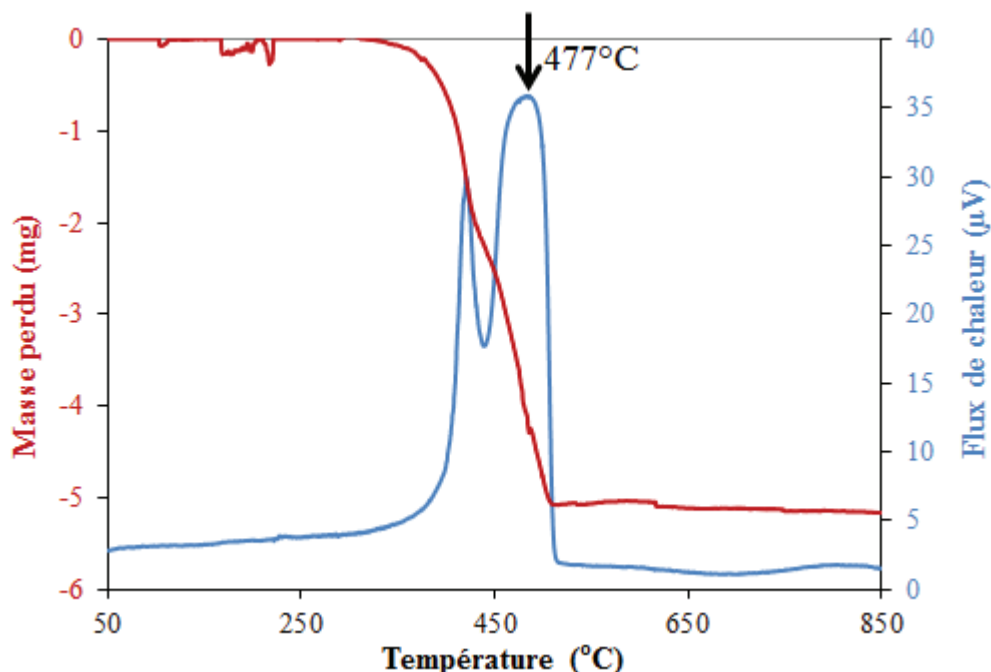
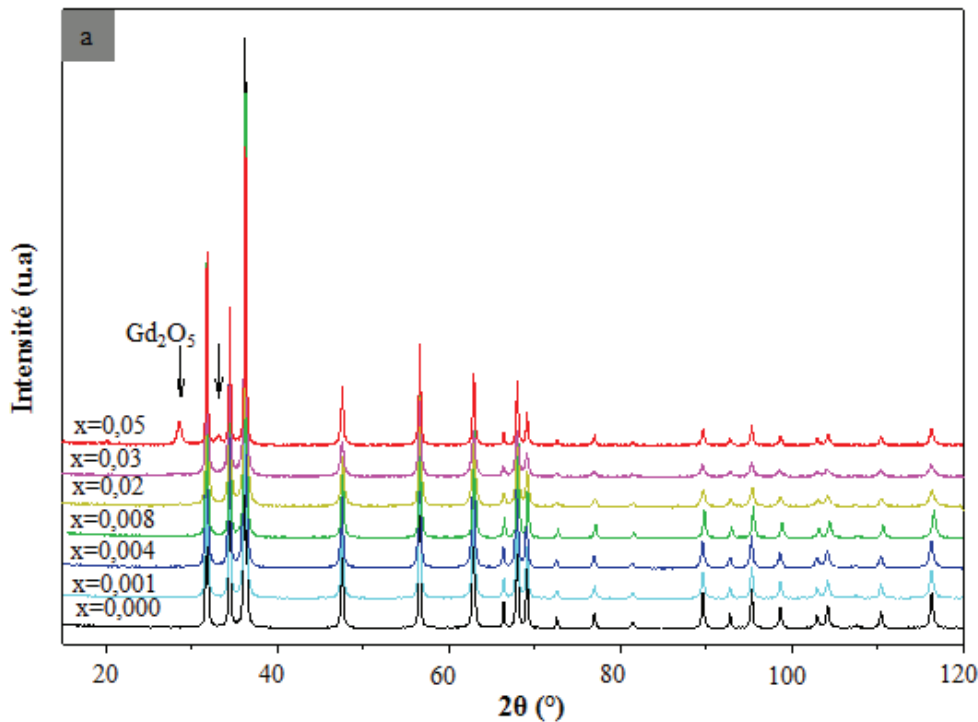


Figure 5.3. Courbes ATG-DSC du précurseur gris-noir chauffé à l'air, avec une vitesse de montée en température de 5 °C/min

5.2.2. Etude structurale et microstructurale

Les poudres obtenues à 600 °C étaient toutes bien cristallisées, comme le montre les diffractogrammes de la figure 5.4a. On constate que ces composés Zn_{1-x}Gd_xO sont monophasés, de structure wurtzite (PDF-65-3411), pour les concentrations de Gd jusqu'à 3 % ($x = 0,03$). Pour le composé Zn_{0,95}Gd_{0,05}O, quelques pics de faible intensité ont été observés, correspondant à une faible quantité de Gd₂O₃ (PDF-43-1014). Une simulation était réalisée afin d'évaluer la limite de détection de Gd₂O₃ en utilisant DRX (en supposant que la taille des grains de cette phase secondaire est de même ordre de grandeur que celle de Zn_{1-x}Gd_xO). Nous constatons qu'il est possible d'observer la présence d'oxyde de gadolinium pour $x \geq 0,003$. La limite de solubilité, $x = 0,03$, est plus grande que celle de l'aluminium dans les composés ZnO dopés Al [207][208] (Al = 0,003). Cette différence pourrait être liée aux conditions de synthèse douces qui conduisent à une plus facile incorporation de Gd dans la maille de ZnO. Cependant, les composés obtenus sont instables thermodynamiquement pour les grandes concentrations de Gd. En effet, comme nous le montrerons dans la prochaine partie, la présence de quantité mineure de Gd₂O₃ peut être observée dans les échantillons densifiés avec une concentration nominale supérieure à 0,008.



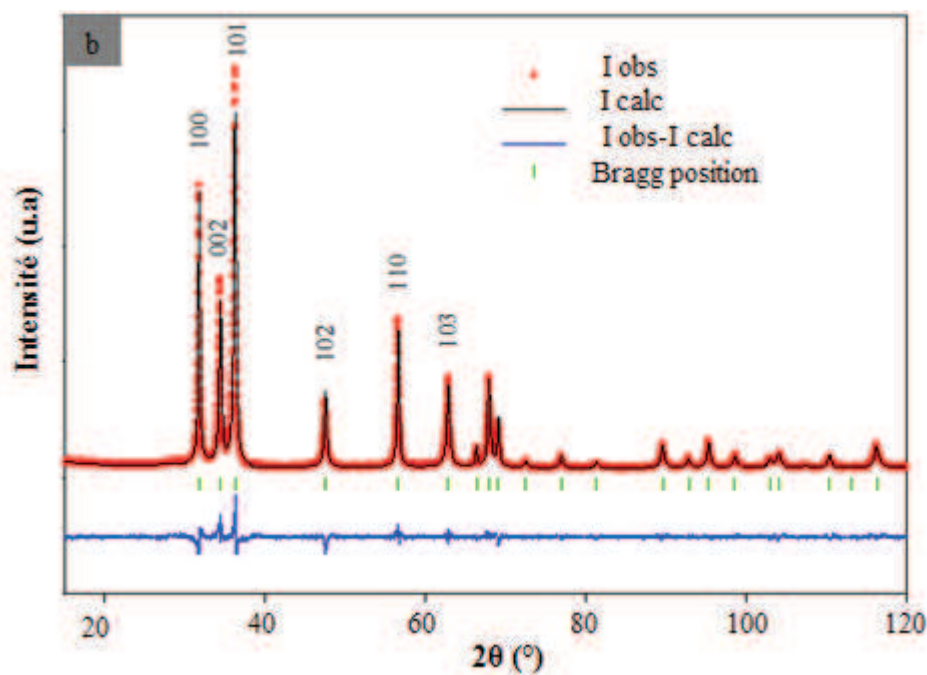


Figure 5.4. a) Diffractogrammes des échantillons $Zn_{1-x}Gd_xO$ ($0 \leq x \leq 0,05$) et b) affinement Rietveld de donné de DRX d'échantillon $Zn_{0.997}Gd_{0.003}O$ ($R_p = 12,4\%$, $R_{wp} = 12,7\%$)

La taille des cristallites et les paramètres de maille des nano-poudres $Zn_{1-x}Gd_xO$ ont été estimés par l'affinement Rietveld (Figure 5.4b et Tableau 5.2). La taille des cristallites est d'environ 50 nm pour ZnO non-dopé. Le dopage de Gd conduit à une diminution de la taille des cristallites (jusqu'à 25 nm), ce qui est en bon accord avec le comportement des autres composés à base de ZnO [209][210]. Nous avons observé que la taille des cristallites atteint une valeur limite pour la concentration Gd de $x = 0,002 \div 0,003$. Toutefois, aucun changement des paramètres de maille a été observé. Cela peut être dû à la faible concentration de dopage, couplé à l'élargissement des pics de Bragg pour les nanoparticules. Le même comportement a été rapporté pour ZnO dopé Al [209], où aucune évolution des paramètres de maille pouvait être observée dans ces nano-composés, indépendamment de la concentration en Al. Ainsi, ce résultat est similaire avec celui obtenu pour les composés $Sn_{1-x}Ta_xO_2$, comme indiqué dans les chapitres précédents.

x	Paramètres de maille, Å	Taille des cristallites, nm
0,000	a = 3,250(6) ; c = 5,206(9)	50 (3)
0,001	a = 3,249(8) ; c = 5,205(9)	30 (3)
0,002	a = 3,250(5) ; c = 5,208(3)	26 (3)
0,003	a = 3,250(2) ; c = 5,207(5)	25 (3)
0,004	a = 3,250(3) ; c = 5,207(2)	25 (3)
0,008	a = 3,249(2) ; c = 5,209(2)	23 (4)

Tableau 5.2. Paramètres de maille et taille des cristallites des poudres synthétisées de Zn_{1-x}Gd_xO

Afin de vérifier le dopage de Gd nous avons enregistré les spectres d'absorption UV-VIS, à température ambiante, des nano-poudres (Figure 5.5). Pour tous les échantillons, nous avons observé un fort bord d'absorption autour de 384 nm, ce qui correspond à une valeur d'énergie de bande interdite de 3,23 eV. Lorsque la concentration de Gd augmente, le bord d'absorption est décalé légèrement vers une longueur d'onde plus courte. Par conséquent, nous supposons que des ions Gd³⁺ ont été incorporés dans la maille de ZnO. Cependant, nous devons préciser que ce changement est faible, autour de 4,3 nm, proche de la barre d'erreur.

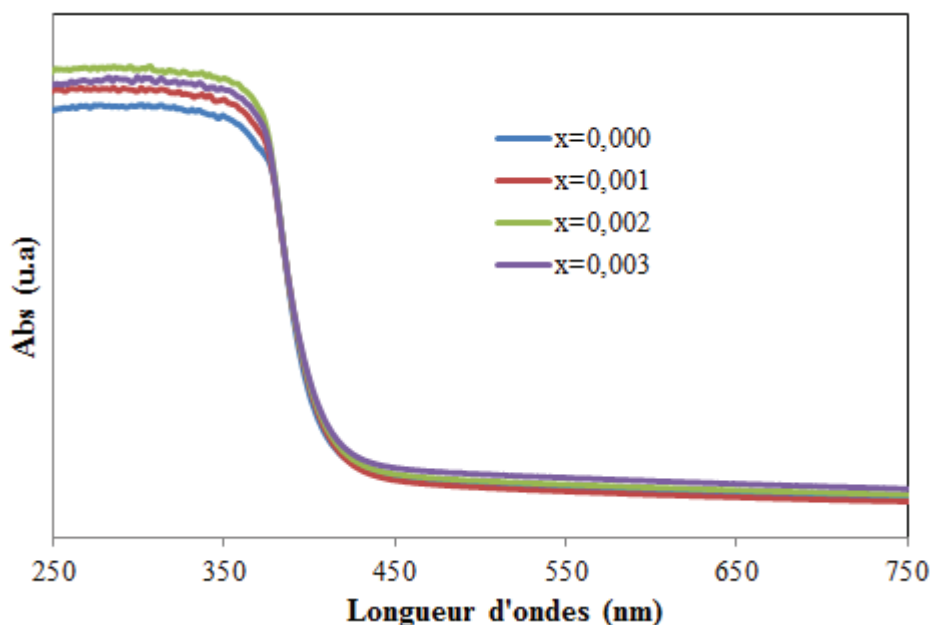


Figure 5.5. Spectres d'adsorption UV-VIS en fonction de la longueur d'ondes des échantillons Zn_{1-x}Gd_xO (0 ≤ x ≤ 0,003)

Les images MEB obtenues à partir des poudres préparées, frittées par SPS, sont représentées sur la figure 5.6. On observe que l'échantillon ZnO non-dopé (Figure 5.6a) est composé des grains de taille moyenne d'environ 50 nm. La taille des grains des échantillons dopés est plus faible (par exemple, de 20 à 30 nm pour Zn_{0.997}Gd_{0.003}O). Ces résultats correspondent bien à celui obtenu en DRX. En outre, nous remarquons ainsi qu'une partie de la poudre était agrégée, comme le montre la Fig. 5.6b.

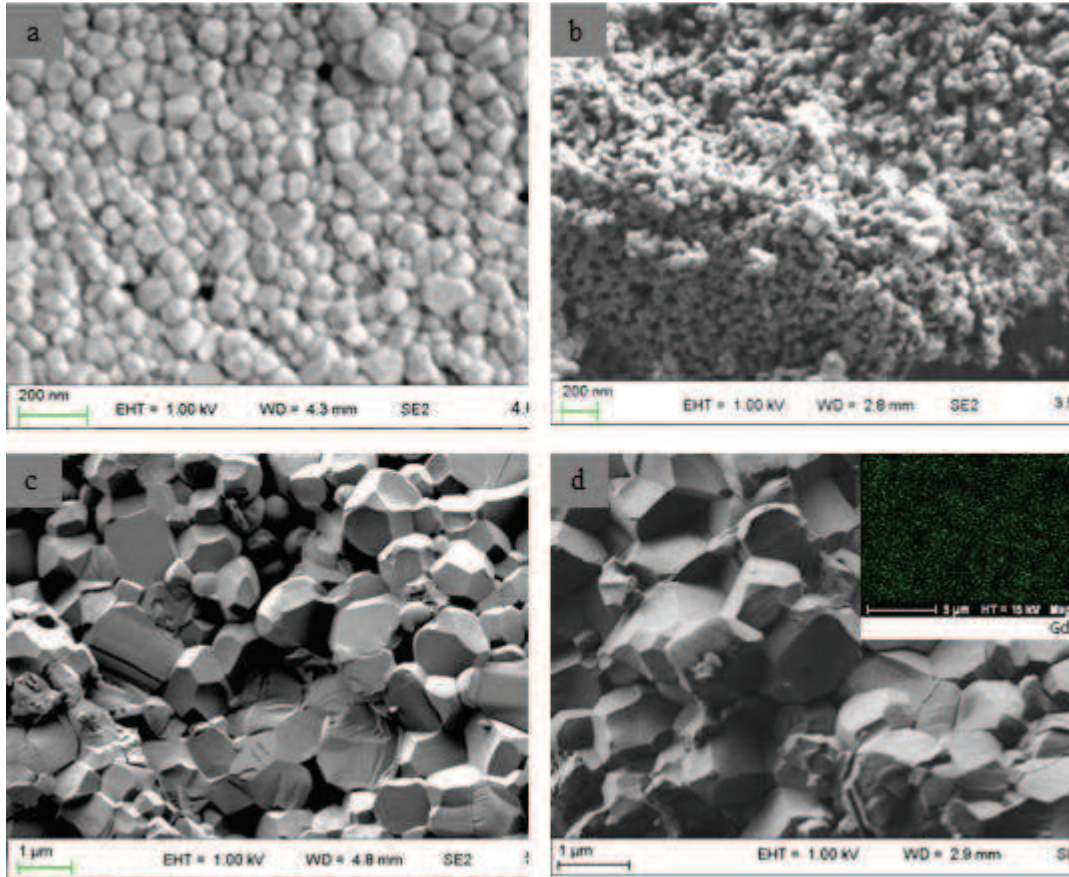


Figure 5.6. Images MEB des nano-poudres ZnO non-dopé (a) et $x = 0,003$ (b) et des échantillons frittés ZnO non-dopé (c) et $x = 0,003$ (d)

Les poudres obtenues ont été ensuite densifiées par SPS. Une température modérée (850 °C) et un temps court de frittage total (15 min) sont suffisants pour obtenir des pastilles denses avec une compacité de 90 à 97%. Tous les échantillons ont été caractérisés par DRX et une quantité mineure de Gd₂O₃ a été observée pour $x > 0,008$. Pour cette raison, nous avons décidé de limiter nos études des propriétés thermoélectriques aux composés avec $x \leq 0,008$. Les figures 5.6c et d montrent des images MEB obtenues sur les échantillons frittés ZnO non-dopé et Zn_{0.997}Gd_{0.003}O, respectivement. Comme prévu, nous avons observé une augmentation de la taille des grains après le frittage SPS. La

morphologie observée des échantillons frittés confirme une densité élevée. Toutefois, la distribution de la taille des grains est assez large, de 100 nm à 1 µm. Malgré une croissance des grains au cours du SPS, la taille des grains reste beaucoup plus faible que celle des échantillons frittés par un procédé conventionnel [207]. En outre, la cartographie des éléments de l'échantillon fritté Zn_{0,997}Gd_{0,003}O, représenté dans la partie insérée de la figure 5.6d, montre que la distribution des atomes de Gd est homogène dans les grains et qu'aucune phase secondaire (Gd₂O₃) ségrège aux joints de grains.

5.2.3. Propriétés thermoélectriques

Comme pour les composés à base de SnO₂ présentés auparavant, le coefficient Seebeck et la conductivité électrique pouvaient évoluer lors de contact avec l'atmosphère (de façon moins flagrante, en raison de différence de taille des grains). Après le traitement SPS, tous les échantillons ont été donc conservés dans un dessiccateur.

La figure 5.7a montre l'influence de la concentration Gd sur la résistivité électrique. Tout d'abord, nous remarquons étonnamment une faible valeur de résistivité électrique pour ZnO non-dopé ($\rho = 93 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ à 300 K), ce qui peut s'expliquer par la création des lacunes d'oxygène pendant le frittage SPS. Le dopage en Gd conduit à une forte diminution de la résistivité, $\rho = 3,8 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ pour $x = 0,002$, à 300K. Ce comportement peut s'expliquer par l'augmentation de la concentration des porteurs de charge, parce que nous observons aussi une diminution simultanée du coefficient Seebeck (Fig. 5.7b). La valeur (absolue) du coefficient Seebeck diminue de -350 µV/K à -164 µV/K, à RT, pour les composés non dopé et $x = 0,003$, respectivement.

Cependant, lorsque la concentration Gd augmente au-delà de 0,003, la dépendance de concentration Gd à la résistivité électrique et au coefficient Seebeck devienne irrégulière, sans tendance claire. En fait, l'amélioration de la conductivité électrique est limitée par la solubilité des ions Gd³⁺ ($x \sim 0,003$) dans la maille ZnO. En atteignant cette limite, le reste du Gd³⁺ forme une phase Gd₂O₃ de faible conductivité électrique, ce qui entraîne une diminution de la conductivité électrique. La limite de solubilité de Gd, correspondant aux meilleures propriétés thermoélectriques, est 0,3 at.%. similaire à celle de l'aluminium. Cette composition montre une résistivité électrique d'environ $5,9 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ et une valeur de Seebeck d'environ -164 µV/K, ce qui correspond à un facteur de puissance de 0,46 mWK⁻¹

2m^{-1} , à 300K. Ce résultat est meilleur par rapport à celles observées pour les autres ZnO dopés [78][207][211].

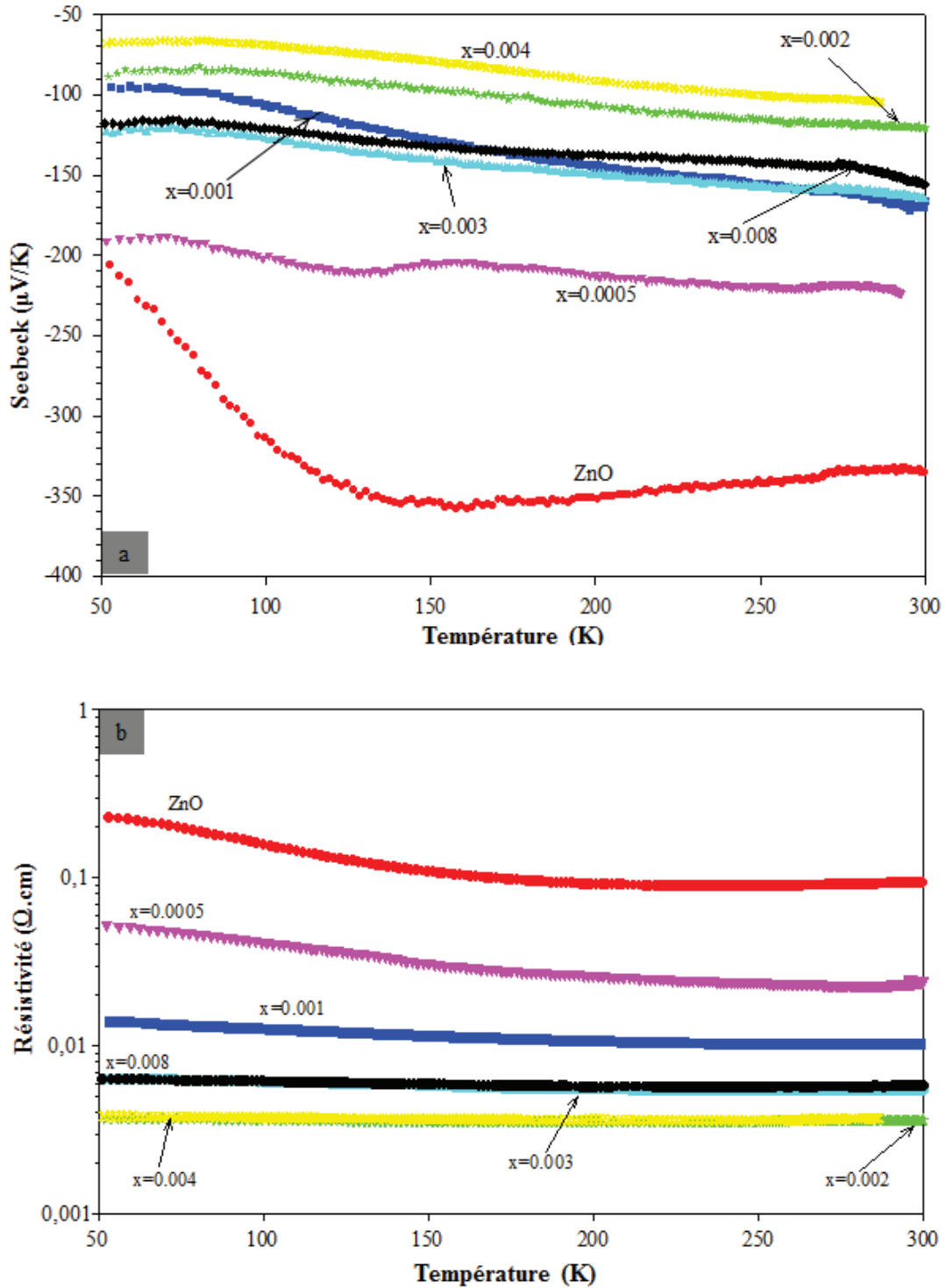


Figure 5.7. Evolution de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck, de la série Zn_{1-x}Gd_xO ($0 \leq x \leq 0,008$), en fonction de la température

Afin de clarifier l'origine de l'évolution des propriétés thermoélectriques en fonction de la concentration Gd nominale, nous avons effectué des mesures d'effet Hall, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 5.3. On observe clairement une augmentation de la concentration des porteurs de charges entre l'échantillon ZnO non-dopé et des échantillons ZnO dopés Gd, ce qui peut s'expliquer par l'insertion de Gd³⁺ dans la maille de ZnO. Cette augmentation correspond bien aux évolutions de la résistivité électrique et du Seebeck, telles que discutées ci-dessus.

x	Concentration des porteurs de charge, cm ⁻³	Mobilité, cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹
0,000	8,2x10 ¹⁷	82
0,001	1,3x10 ¹⁹	32
0,002	1,6x10 ¹⁹	96
0,003	1,3x10 ¹⁹	80
0,004	2,2x10 ¹⁹	71
0,008	1,6x10 ¹⁹	65

Tableau 5.3. Concentration des porteurs de charge et leur mobilité de la série Zn_{1-x}Gd_xO, à RT

Cependant, la concentration des porteurs de charge reste presque constante pour les composés avec une concentration Gd plus élevée que 0,002. La variation de la concentration des porteurs de charge permet de comprendre l'évolution de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck pour les composés avec $x > 0,002$. En effet, l'augmentation de la concentration des porteurs de charge correspond à une diminution de la résistivité électrique et du Seebeck. Par exemple, pour Zn_{0.997}Gd_{0.003}O, la concentration des porteurs de charge est plus faible que celle de deux composés Zn_{0.998}Gd_{0.002}O et Zn_{0.996}Gd_{0.004}O, donc la valeur du Seebeck et de la résistivité électrique sont plus élevées par rapport de celle de deux composés Zn_{0.998}Gd_{0.002}O et Zn_{0.996}Gd_{0.004}O. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées : (i) au cours du SPS, un gradient de température aussi élevée que 100°C pourrait se produire, dépendant de la position de l'échantillon à l'intérieur du moule en graphite, et les défauts ou la concentration des lacunes d'oxygène peuvent varier d'un échantillon à l'autre ; (ii) la valeur de la concentration Gd nominale dans ces échantillons est faible et un léger changement pourrait être suffisant pour provoquer une telle variation. Afin de vérifier la reproductibilité du processus SPS, nous avons effectué des mesures de l'effet Hall sur trois échantillons de même composition, Zn_{0.998}Gd_{0.002}O,

frittés par SPS. Ils ont une même valeur de nombre des porteurs de charge, proche de $1,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Malgré ces résultats reproductibles, l'hypothèse de l'influence de l'étape SPS sur la résistivité électrique et Seebeck reste possible. Toutefois, cette valeur est bien inférieure à celle théorique ($8,4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), estimée pour une concentration Gd, $x = 0,002$, en supposant qu'un atome Gd dopé rajoute un électron dans la bande de conduction.

Enfin, nous avons calculé la mobilité des porteurs de charge pour ces échantillons (voir tableau 5.3) et aucune tendance claire n'a été déduite. Seul le composé $\text{Zn}_{0,999}\text{Gd}_{0,001}\text{O}$ présente une faible mobilité tandis que les autres montrent des valeurs proches et plus élevées. La valeur de la mobilité la plus élevée est observée pour les composés autour de $x = 0,002 \div 0,003$, qui correspondent au meilleur composé thermoélectrique pour la série $\text{Zn}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}$.

5.3. Nanocomposite ZnO - nano-inclusion SnO₂

Les deux composés $\text{Sn}_{0,996}\text{Ta}_{0,004}\text{O}_2$ et $\text{Zn}_{0,997}\text{Gd}_{0,003}\text{O}$, de tailles des grains d'environ 3 nm et 25 nm, ont été préparés, par la méthode co-précipitation (chapitre 2) et méthode sol-gel Pechini (chapitre 5), respectivement. Un échantillon appelé M30 a été préparé par le mélange de 30% en masse de $\text{Sn}_{0,996}\text{Ta}_{0,004}\text{O}_2$ et 70 % de $\text{Zn}_{0,997}\text{Gd}_{0,003}\text{O}$. Cet échantillon a été bien mélangé par un mortier agate. Il a été ensuite fritté par SPS avec un programme de température et de pression décrit sur la figure 5.8. Une température modérée (850 °C) et un temps de frittage total (25 min) étaient suffisants pour obtenir une pastille dense avec une compacité de ~ 97%.

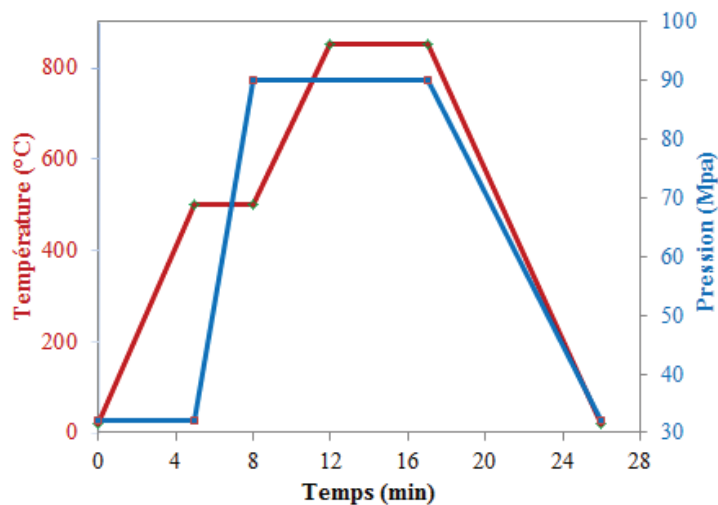


Figure 5.8. Programme de la température et de la pression de nano-composite M30

La figure 5.9 présente la dérivée de déplacement et la température de moule en fonction du temps de frittage. La dérivée du déplacement donne une idée sur la température de frittage. Sur la figure 5.9, on peut voir, à 850°C, que le frittage de M30 a fini. En outre, la dérivée de déplacement montre clairement que le frittage de Sn_{0.996}Ta_{0.004}O₂ fini à 950°C et le mélange de Sn_{0.996}Ta_{0.004}O₂ dans Zn_{0.997}Gd_{0.003}O conduit à une diminution de la performance de frittage de ZnO. Ce résultat est en accord avec le comportement de frittage de SnO₂ et ZnO.

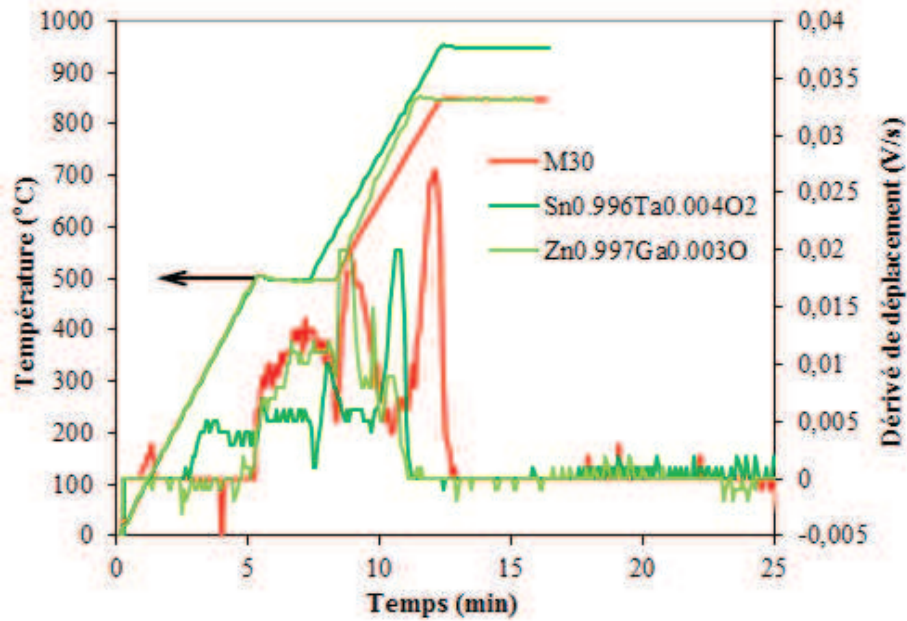


Figure 5.9. Processus de SPS de nano-composite M30, Sn_{0.996}Ta_{0.004}O₂ et Zn_{0.997}Gd_{0.003}O : température, dérivée de déplacement et température en fonction du temps de frittage.

L'échantillon M30 a été caractérisé par DRX. La figure 5.10 présente un diffractogramme de l'échantillon fritté M30. Nous observons deux phases principales, ZnO wurtzite et SnO₂ de structure rutile. L'intensité des pics de Bragg de ZnO est environ 3 fois plus élevée que celle de SnO₂. Néanmoins, des pics supplémentaires, correspondant au composé spinel Zn₂SnO₄ (PDF-24-1470) sont également observés sur ce diffractogramme de M30. Ce composé (Zn₂SnO₄) est le résultat de la réaction entre ZnO et SnO₂. En théorie, cette réaction ne se produit qu'à partir de 1000 °C et se termine complètement à 1200 °C [212][213][214][215]. Le système ZnO-SnO₂ a été donc choisi pour étudier et densifier à 850 °C. Cependant, la condition de frittage à haute pression et les grandes surfaces spécifiques des nanoparticules SnO₂ et ZnO peuvent être des conditions favorables pour cette réaction. Zn₂SnO₄ est un facteur imprévu pouvant influencer la résistivité électrique de M30, tel que discuté ci-après.

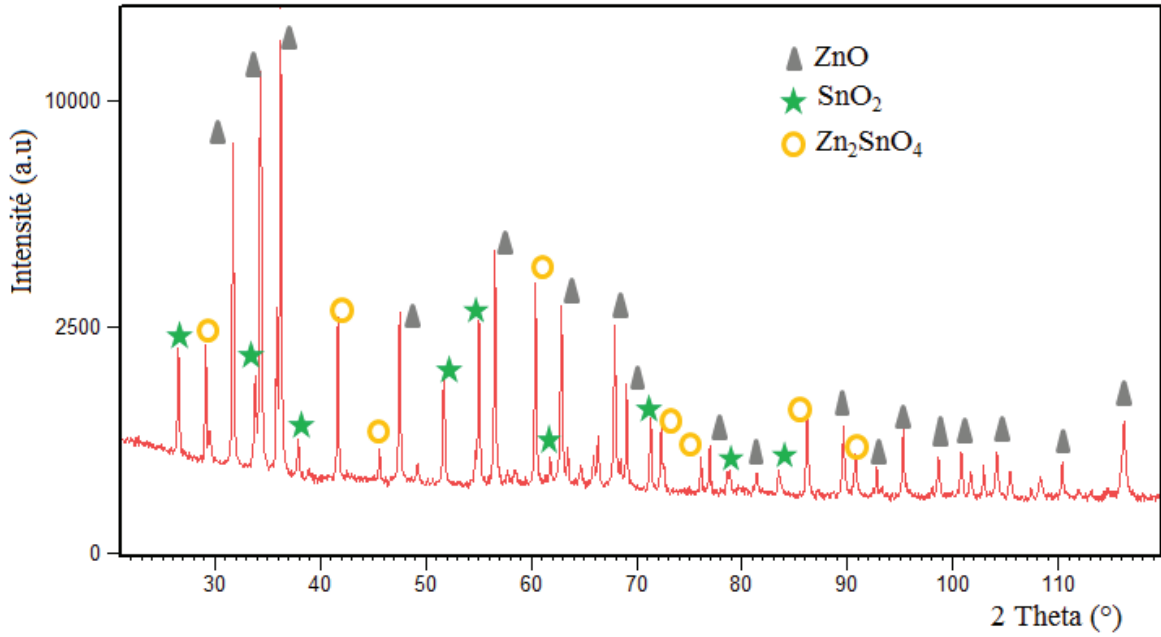


Figure 5.10. Diffractogramme de nano-composite M30

La figure 5.11 présente l'évolution du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique de deux échantillons M30 et Zn_{0.997}Gd_{0.003}O en fonction de la température (de 30 K à 300 K). La valeur du coefficient Seebeck de l'échantillon M30 est négative et augmente en fonction de la température. On peut considérer M30 comme un matériau semi-conducteur de type n. La résistivité électrique diminue avec l'augmentation de la température. La dépendance de la température du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique de l'échantillon M30 est plus importante que celle de Zn_{0.997}Gd_{0.003}O, mais similaire à celle de Sn_{0.996}Ta_{0.004}O₂. La valeur du Seebeck obtenu du M30 est plus élevée que celle calculée ($S = (S_1 \cdot \sigma_1 + S_2 \cdot \sigma_2) / (\sigma_1 + \sigma_2) = -86,75 \mu\text{V/K}$). Cependant, le coefficient Seebeck du nano-composite M30 est plus faible que celui de Zn_{0.997}Gd_{0.003}O. Ce résultat est en contradiction avec ceux rapportés sur les autres nano-inclusions [79][192][193][194] [197]. La diffusion des porteurs à la barrière de potentiel aux joints de grains, dû à la structure de nano-composite, conduit à une augmentation du coefficient Seebeck [216]. Cependant, les nanoparticules jouent un rôle plus important lorsque la concentration est plus élevée [192]. Cela peut conduire à une diminution du coefficient Seebeck. La conductivité électrique de M30 est plus faible, environ 100 fois, par rapport à celle de Zn_{0.997}Gd_{0.003}O et Sn_{0.996}Ta_{0.004}O₂. Ce comportement peut être expliqué par la présence de la phase supplémentaire, Zn₂SnO₄. Zn₂SnO₄ possède une résistivité électrique relativement grande [217] de 5,6 $\Omega\cdot\text{cm}$, comme rapporté par Karthik *et al.* [218]. En outre, une concentration élevée de nanoparticules peut entraîner une diminution de la conductivité thermique [192].

Les résultats des propriétés thermoélectriques de M30 sont inattendus. Ces résultats peuvent être dus à la présence de la phase supplémentaire (Zn₂SnO₄) ou à une concentration de Sn_{0,996}Ta_{0,004}O₂ élevée. Ces facteurs entraînent une forte diminution de la résistivité électrique et également diminue fortement le facteur de puissance, de 460 $\mu\text{WK}^{-2}\text{m}^{-1}$; 10,02 $\mu\text{WK}^{-2}\text{m}^{-1}$ pour Zn_{0,997}Gd_{0,003}O et Sn_{0,996}Ta_{0,004}O₂, respectivement, à 2,6 $\mu\text{WK}^{-2}\text{m}^{-1}$ pour M30. Par conséquent, la conductivité thermique de ce nano-composite n'a pas été étudiée.

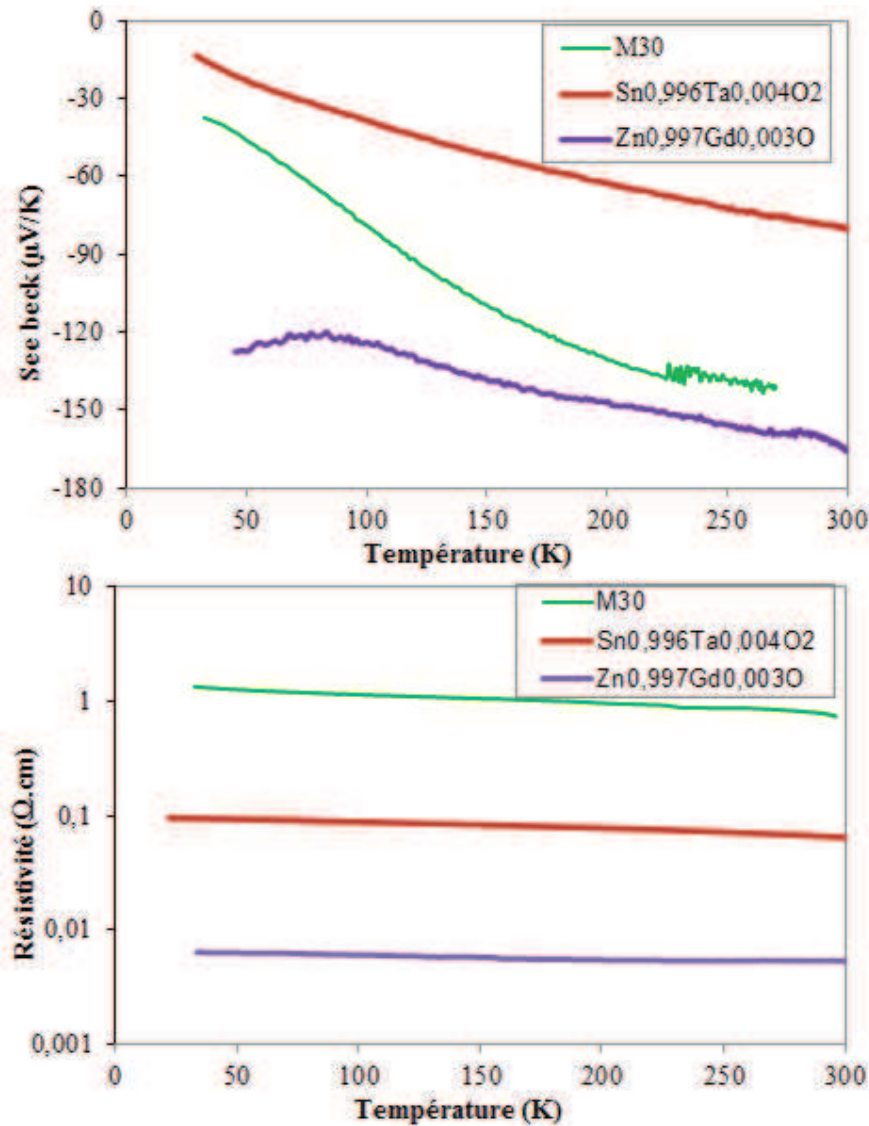


Figure 5.11. Evolution du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique de M30, de Sn_{0,992}Ta_{0,008}O₂ et de Zn_{0,997}Gd_{0,003}O en fonction de la température

Les composés Zn_{1-x}Gd_xO (0 ≤ x ≤ 0,03) ont été préparés. Aucune impureté n'a été détectée par DRX sur les poudres synthétisées. Cependant, ces composés sont thermodynamiquement instables et une phase supplémentaire a été observée pour les

échantillons dont la concentration de dopage est supérieure à 0,008. Nous avons observé une amélioration des propriétés thermoélectriques pour les échantillons ZnO dopé Gd, ce qui confirme le rôle de Gd. Le meilleur composé $\text{Zn}_{0.997}\text{Gd}_{0.003}\text{O}$ possède une valeur maximale de facteur de mérite ZT de 0,005 à 300K. Ensuite, un premier test de nano-composite M30 (30% en masse $\text{Sn}_{0.996}\text{Ta}_{0.004}\text{O}_2$ et 70% en masse $\text{Zn}_{0.997}\text{Gd}_{0.003}\text{O}$) a été préparé et étudié. Malgré une étude bibliographique attentive sur les conditions de température, nous avons observé une quantité importante de phase supplémentaire Zn_2SnO_4 , résultant de la réaction entre SnO_2 et ZnO. Cette phase joue un rôle et entraîne une augmentation de la résistivité électrique. Nous concluons qu'une concentration de nano-inclusion $\text{Sn}_{0.996}\text{Ta}_{0.004}\text{O}_2$ de 30 % ne permet pas d'améliorer les propriétés thermoélectriques de nano-composite M30, par rapport aux matériaux de départ. Néanmoins, après les travaux de Mi *et al.* [192] sur les nano-composites $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ /nano-inclusion CoSb_3 , le coefficient Seebeck et la conductivité électrique diminuaient avec l'augmentation de la teneur de CoSb_3 . Il aurait fallu étudier le système $\text{Zn}_{0.997}\text{Gd}_{0.003}\text{O}$ /nano-inclusion $\text{Sn}_{0.996}\text{Ta}_{0.004}\text{O}_2$ avec des teneurs de $\text{Sn}_{0.996}\text{Ta}_{0.004}\text{O}_2$ plus faibles. C'est une des perspectives de cette thèse. Ce travail reste une étude préliminaire des nano-composites à base uniquement des oxydes.

Conclusions générales et perspectives

Les nano-poudres du composé $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ avec une taille moyenne des grains d'environ de 3 nm a été synthétisées avec succès. La difficulté de la dissolution du chlorure de tantale dans l'eau (de plus, formant les précipités $\text{Ta}(\text{OH})_5$ non-souhaités) a été réglée par l'utilisation de l'éthanol absolu. La caractérisation par DRX de ces nano-poudres a montré que tous les échantillons de la série $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,03$) ont présenté une structure de symétrie tétragonale de type rutile et aucune impureté n'est observée jusqu'à la concentration de dopage en Ta à $x = 0,03$. Cependant, une étude approfondie de la limite de solubilité solide a montré qu'elle est inférieure à 0,01. En effet, lorsque la concentration nominale de Ta est supérieure à 0,01, une faible quantité de Ta_2O_5 a été relevée.

Le frittage SPS a permis d'enlever la difficulté du frittage de SnO_2 par la méthode classique, dans un four, et a apporté une solution parfait pour densifier ces nano-poudres (la compacité plus de 95%) et garder la taille nanométrique (de 40 à 60 nm).

L'étude de la surface des échantillons densifiés du composé $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ par XPS a montré l'adsorption facile, de vapeur d'eau et des gaz présents dans l'atmosphère, sur la surface de ces composés, ainsi que la contamination de carbone, en très faible quantité, lors du frittage SPS. Nous avons observé que les ions Sn étaient dans un état de valence Sn^{4+} . Ainsi, il y avait la présence des lacunes en oxygène (grâce aux spectres de bande de valence).

L'insertion de Ta^{5+} sur les sites de Sn^{4+} dans la structure électrique de SnO_2 a entraîné une augmentation de la concentration des porteurs de charge. Cette augmentation a conduit à une diminution du coefficient Seebeck et également à une augmentation de la conductivité électrique. Même si l'influence du dopage sur ces deux paramètres était opposée, l'amélioration des propriétés thermoélectrique a été confirmée par l'évolution du facteur de puissance, avec comme valeur maximale de $\text{PF} = 0,05 \text{ mW/m.K}^2$ pour $x = 0,01$ à 300K. Cependant, à haute température, l'influence de la phase secondaire Ta_2O_5 sur la résistivité électrique des échantillons $x > 0,008$ devient plus importante, ce qui conduit à la diminution des propriétés thermoélectriques des échantillons $x > 0,008$. A haute

température, le facteur de puissance possède donc une valeur de $0,19 \text{ mW/m.K}^2$ pour $x = 0,006$. La conductivité thermique, κ , est estimée d'environ $7 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ et cette valeur est plus faible que celle des autres matériaux (matériaux massifs ou monocristaux). Toutefois, avec la valeur maximale de facteur de mérite $Z = 4,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour $x = 0,008$, ce résultat est moins intéressant en comparaison avec ceux des autres matériaux oxydes déjà reportés, par exemple ceux à base de ZnO, et n'est pas suffisant pour l'application thermoélectrique.

La taille des grains des composés $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ densifiés a été diminuée en utilisant le moule en carbure de tungstène, une taille minimale de 6 nm a été obtenue. L'influence de la taille des grains sur les propriétés thermoélectriques a été étudiée pour les tailles entre 6 nm et 37 nm. Les résultats obtenus ont montré qu'une diminution de la taille des grains permettait d'augmenter le pouvoir thermoélectrique, mais conduisait également à une augmentation de la résistivité électrique. Par conséquent, le facteur de puissance est peu changé, de $0,65 \text{ mW/K}^2.\text{m}$ à $0,41 \text{ mW/K}^2.\text{m}$ pour les échantillons ayant une taille des grains de 6 nm et de 37 nm, respectivement. La diminution de la taille des grains faisait aussi diminuer la diffusivité thermique, de $3 \text{ mm}^2/\text{s}$ à $0,6 \text{ mm}^2/\text{s}$, pour ces deux échantillons. En outre, nous avons démontré que l'influence de la taille des grains sur les propriétés thermoélectriques des échantillons nanostructurés est plus importante que celle de la compacité. Pour les échantillons microstructurés, la taille des grains affecte surtout la résistivité électrique et la conductivité thermique. Ceci conduit à une augmentation de la résistivité électrique, ainsi que la conductivité thermique.

L'étude de l'influence de l'atmosphère sur les oxydes nanostructurés a montré leur instabilité dans l'air. Les nano-composés avec une grande surface spécifique adsorbent facilement la vapeur d'eau, les gaz présents dans l'air, cela induit de fort changement fortement de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck lorsque ces composés restent dans l'air.

Le composé $\text{Zn}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0,03$) a été préparé par la méthode de Pechini. La limite de solubilité solide est inférieure à 0,008. L'amélioration des propriétés thermoélectriques pour les échantillons ZnO dopé Gd a été observée, ce qui confirme le rôle de Gd. Le meilleur composé $\text{Zn}_{0,997}\text{Gd}_{0,003}\text{O}$ possède une valeur maximale de facteur de mérite ZT de 0,005, à RT. A partir des résultats obtenus des composés $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ et $\text{Zn}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}$, un premier test de nano-composite M30 (30% en masse $\text{Sn}_{0,996}\text{Ta}_{0,004}\text{O}_2$ et 70% en masse $\text{Zn}_{0,997}\text{Gd}_{0,003}\text{O}$) a été mené. La caractérisation de ce composite a montré la présence d'une

quantité importante de phase supplémentaire Zn_2SnO_4 , résultant de la réaction entre $\text{Sn}_{0.996}\text{Ta}_{0.004}\text{O}_2$ et $\text{Zn}_{0.997}\text{Gd}_{0.003}\text{O}$. Cette phase inattendue cause une forte augmentation de la résistivité électrique. Nous concluons qu'une concentration de nano-inclusion $\text{Sn}_{0.996}\text{Ta}_{0.004}\text{O}_2$ de 30 % ne permet pas d'améliorer les propriétés thermoélectriques du nano-composite M30, par rapport aux matériaux de départ.

Malgré des résultats très intéressants du point de vue recherche fondamentale (confirmation du rôle de la nanostructuration envers la réduction de la conductivité thermique dans des composés oxydes, remise en question de la stabilité des oxydes nanostructurés), l'étude menée dans ces travaux de thèse a montré que les propriétés thermoélectriques du composé $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ étaient plus faibles, en comparaison avec d'autres matériaux thermoélectriques reportés. Bien que, la croissance des grains lors du frittage a été minimisée par l'utilisation de moule en carbure-tungstène, que cela a permis de diminuer la conductivité thermique et d'augmenter le coefficient Seebeck, nous avons observé une augmentation de résistivité électrique, qui pouvait-être expliquée par la compacité faible (de 75 à 80%). Donc, l'amélioration de compacité, sans modification la taille des grains est une des perspectives de cette thèse. De plus, l'étude d'influence de l'atmosphère sur les propriétés thermoélectriques a montré que les nanoparticules n'étaient pas stables dans l'air. Afin de limiter cette influence une autre perspective sera d'étudier le système oxyde à caractère nanométrique (structure complexes en couche). D'autre perspective sera d'étudier le système $\text{Zn}_{0.997}\text{Gd}_{0.003}\text{O}$ /nano-inclusion $\text{Sn}_{0.996}\text{Ta}_{0.004}\text{O}_2$ avec de différentes teneurs de $\text{Sn}_{0.996}\text{Ta}_{0.004}\text{O}_2$ plus faibles.

Bibliographie

- [1] T. J. Seebeck, *Abhand. Deut. Akad. Wiss, Berlin*, (1822).
- [2] J. C. Peltier, *Ann. Chem. LVI*, 371-387 (1834).
- [3] W. Thomson, *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, 91-98, (1851).
- [4] A. F. Ioffe, *Infosearch Limited, London*, (1957).
- [5] J. Yang, T. Caillat, *J. MRS Bulletin*, 31, 3, 224-229 (2006)
- [6] G. L. Bennett, 4th International “Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit” (IECEC), *San Diego, California, USA, June* (2006).
- [7] J. W. Fairbanks, the 6th European Conference on “Thermoelectrics”, *Paris, France, July* (2008).
- [8] E. Altenkirch, *Phis. Z.*, 10, 560-580 (1909).
- [9] E. Altenkirch, *Phis. Z.*, 12, 920-924 (1911).
- [10] G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid, *Springer, New York, NY*, (2001).
- [11] G. J. Snyder, T. S. Ursell, *J. Physics Review Letters*, 91, 148301 (2003).
- [12] D.M. Rowe, “Thermoelectrics Handbook - Macro to Nano”, *CRC Press/Taylor & Francis Group: Boca Raton*, 2006.
- [13] S. Nowak, *IEA-PVPS T1-16*, (2007).
- [14] P. M. Chaiken, In: Kresin V Z, Little W A (eds.) “Organic Superconductors”, *Plenum Press, New York*, 101–5, (1990).
- [15] T. K. Reynolds, J. G. Bales, R. F. Kelley, F. J. DiSalvo, (Eds.: M. G. Kanatzidis, S. D. Mahanti, T. P. Hogan), *Kluwer Academic/Plenum Publishers, Traverse City, MI*, (2002).
- [16] J. S. Blakemore, “Solid State Physics”, Second Ed.; *University Press: Cambridge*, (1998).
- [17] C. Godart, Directeur de Recherches CNRS, *CNRS-ICMPE - UMR 7182 – CMTR*, 10/06/2009.
- [18] L. W. Whithlow, T. Hirano, *J. Applied Physics*, 78, 9, 5460-5466 (1995).
- [19] T. M. Tritt, *Kluwer Academic / Plenum Publishers: New York*, 2004.
- [20] C. Wood, *Reports on Progress Physics*, 51, 459–539 (1988).
- [21] G. S. Nolas, J. Sharp, and H. J. Goldsmid, *Springer-Verla, Berlin Heidelberg* (2001).

-
- [22] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J. P. Fleurial, and P. Gogna, *J. Advanced Materials*, 19, 1043-1053 (2007).
- [23] M. Ohtaki, "Oxide thermoelectric materials for heat to electricity direct energy conversion", *Micro Review, Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University*.
- [24] G. J. Snyder and E. S. Toberer, *J. Nature Materials*, 7, february (2008).
- [25] V. L. Kuznetsov, L. A. Kuznetsova, A. E. Kaliazin and D. M. Rowe, *J. Materials Science*, 37, 2893–2897 (2002).
- [26] F. D. Rosi, *J. Solid-State Electronics*, 11, 833–848 (1968).
- [27] F. D. Rosi, E. F. Hockings and N. E. Lindenblad, *J. RCA Review*, 22, 82–121 (1961).
- [28] H. J. Goldsmid and R. W. Douglas, *J. Applied Physics*, 5, 386–390 (1954).
- [29] Y. Gelbstein, Z. Dashevsky, and M. P. Dariel, *J. Physica B*, 363, 196–205 (2005).
- [30] R. W. Fritts, (eds. Cadoff, I. B. & Miller, E.) 143–162 (*Reinhold, New York*) (1960).
- [31] H. J. Goldsmid and M. Situmorang, *8th International Conference on "Thermoelectrics"*, Nancy, France (1989).
- [32] Z. H. Dughaish, *J. Physica B*, 322, 205-223 (2002).
- [33] H. Wang, Y. Pei, A. D. LaLonde, and G. J. Snyder, *J. Advanced Materials*, 23, 1366-1370 (2011).
- [34] E. A. Skrabek and D. S. Trimmer, in *CRC "Handbook of Thermoelectrics"*, (ed. Rowe, D. M.) 267–275 (*CRC, Boca Raton*, 1995).
- [35] J. P. Dismukes, L. Ekestrom, E. F. Steigmeier, T. Kudman and D. S. Beers, *J. Applied Physics*, 35, 2899-2907, (1964).
- [36] C. B. Vining, *J. Applied Physics*, 69, 331-341 (1991).
- [37] C. B. Vining, Vol. 234, Allred, D. D., Vining, C. B., and Slack, G. A., Eds., *J. Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania*, 95 (1991).
- [38] D. M. Rowe, "CRC Handbook of Thermoelectrics", *CRC Press, Boca Raton, FL*, (1995).
- [39] F. J. Disalvo, *J. Science*, 285, 5428, 703 -706, (1999).
- [40] J. P. Fleurial, *the 9th CIMTECH-World Florence, Italie (14/06/1998)*, vol. 24, p. 733-744.
- [41] G. S. Nolas, G. A. Slack, and S. B. Schujman, Vol. 69, edited by T. M. Tritt (*Academic Press, San Diego*, 255 (2001).
- [42] N. P. Blake, S. Latturmer, J. D. Bryan, G. D. Stucky, and H. Metiu, *J. Chemical Physics*, 115, 8060-8073 (2001).

-
- [43] V. L. Kuznetsov, L. A. Kuznetsova, A.E. Kaliazin, and D. M. Rowe, *J. Applied Physics*, 87, 7871-7875 (2000).
 - [44] G. S. Nolas, D. T. Morelli, and T. M. Tritt, *J. Annual Review of Materials Science*, 29, 89-116 (1999).
 - [45] C. Uher, Vol. 69, edited by T.M. Tritt (*Academic Press, New York*, 139 (2000).
 - [46] B. C. Sales, "Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths", Vol. 33 (*Elsevier Science, Amsterdam*, 1 (2002).
 - [47] B. C. Sales, D. Mandrus, and R. K. Williams, *J. Science*, 272, 1325-1328 (1996).
 - [48] J. P. Fleurial, A. Borshchevsky, T. Caillat, D. T. Morelli, and G. P. Meisner, *15th Int. conf. "Thermoelectrics » (IEEE, Piscataway, NJ*, 91 (1996).
 - [49] G. S. Nolas, J.L. Cohn, G. A. Slack, and S. B. Schujman, *J. Applied Physics Letters B*, 58, 164 (1998).
 - [50] D. T. Morelli, G. P. Meisner, B. Chen, S. Hu, and C. Uher, *J. Physical Review B*, 56, 7376-7383 (1997).
 - [51] J. S. Dyck, W. Chen, C. Uher, L. Chen, X. Tang, and T. Hirai, *J. Applied Physics*, 90, 1864-1868 (2001).
 - [52] J. S. Dyck, W. Chen, C. Uher, L. Chen, X. Tang, and T. Hirai, *J. Applied Physics*, 91, 3896-3705 (2002).
 - [53] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, and S. B. Schujman, *J. Applied Physics Letters*, 73, 178-180 (1998).
 - [54] H. Anno, M. Hokazonoet M. Kawamura, *21st International Conference on "Thermoelectrics", Long Beach, California, USA*, p. 77, 25-29, (2002).
 - [55] A. Bentien, S. Paschen,V. Pachero, *22nd International Conference on "Thermoelectrics" ICT2003, La Grand Motte, France*, p. 131, (2003).
 - [56] G.S. Nolas, "Thermoelectrics Handbook: Macro- to Nano-Structured Materials", edited by D.M. Rowe (*CRC Press, Boca Raton, FL*) in press.
 - [57] S.J. Poon, edited by T.M. Tritt, "Semiconductors and Semimetals", Vol. 70, Chap. 2, treatise editors, R.K. Willardson and E.R. Weber, (*Academic Press, New York*, 37 (2001).
 - [58] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R. V. Skolozdra, and M. A. Kouacou, *J. Physics : Condensed Matter*, 10, 1013-1032 (1998).
 - [59] F. G. Aliev, N. B. Brandt, V. V. Moschalkov, V. V. Kozyrkov, R. V. Scolozdra, and A. I. Belogorokhov, *J. Physics B : Condensed Matter*, 75, 167-171 (1989).

- [60] S. Ogut and K. M. Rabe, *J. Physical Review B*, 51, 10443-10453 (1995).
- [61] W. E. Pickett and J. S. Moodera, *J. Physics Today* 54, 39-44 (2001).
- [62] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, and G.P. Meisner, *J. Physical Review B*, 59, 8615-8651 (1999).
- [63] Q. Shen, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G.P. Meisner, and C. Uher, *J. Applied Physics Letters*, 79, 4165-4167 (2001).
- [64] S. Sakurada and N. Shutoh, *J. Applied Physics Letters*, 86, 2105, (2005)
- [65] S. R. Culp, S. J. Poon, N. Hickman, T. M. Tritt, and J. Blumm, *J. Applied Physics Letters*, 88, 042106 (2006).
- [66] G. J. Snyder, M. Christensen, E. Nishibori, *J. Nature Materials*, 3, 458-463 (2004).
- [67] W. Schweika, R. P. Hermann, M. Prager, *J. Physical Review Letters*, 99, 125501 (2007).
- [68] H.W. Mayer, I. Mikhail, and K. Schubert, *J. Less Common Metals* 59, 43-52 (1978).
- [69] T. Caillat, J. P. Fleurial, and A. Borshchevsky, *J. Physics and Chemistry of Solids*, 58, 1119-1125 (1997).
- [70] M. Tsutsui, L.T. Zhang, K. Ito, and M. Yamaguchi, *J. Intermetallics*, 12, 809-813 (2004).
- [71] S. R. Brown, S. M. Kauzlarich, F. Gascoin, *J. Chemistry of Materials*, 18, 1873-1877 (2006).
- [72] E. S. Toberer, C. Cox, S. R. Brown, S. Ikeda, A. May, S. M. Kauzlarich, and G. J. Snyder, *J. Advanced Functional Materials*, 22, 2795-2780 (2008).
- [73] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, *J. Physical Review B* 56, R12686-R12687, (1997).
- [74] D. Bérardan, C. Byl, N. Dragoe, *J. American Ceramic Society*, 93, 2352-13588 (2010).
- [75] K. Fujita, T. Mochida, and K. Nakamura, *J. Applied Physics of Japon*, 40 4644 doi:10.1143/JJAP.40.4644 (2001).
- [76] R. Funahashi, I. Matsubara, and S. Sodeoka, *J. Applied Physics Letters*, 76, 2385-2387 (2000).
- [77] S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, and H. Yamada, *J. Materials Chemistry*, 9, 1659-1660 (1999).
- [78] M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi, and H. Arai, *J. Applied Physics*, 79, 1816-1818 (1996).
- [79] T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Egushi, and H. Arai, *J. Matererials Chemistry*, 7, 85-90 (1997).

-
- [80] M. Ohtaki, K. Araki, and K. Yamamoto, *J. Electronic Materials*, 38(7), 1234-1238 (2009).
- [81] D. Berardan, E. Guilmeau, A. Maignan, and B. Raveau, *J. Solid State Communications* 146(1-2), 97-104, 2008.
- [82] A. M. Rao, X. Ji, X and T. M. Tritt, *J. MRS Bulletin*, 31, 81-83 (2006).
- [83] L. D. Hicks et M. S. Dresselhaus, *J. Physical Review B*, 47, 19, 12727-12731, (1993).
- [84] L. D. Hicks et M. S. Dresselhaus, *J. Physical Review B*, 47, 24, 16631-16634, (1993).
- [85] A. Shakouri, *J. Annual Review of Materials Research*, 41, 1, 399-431 (2011).
- [86] M. Kanatzidis, *J. Chemistry of Materials*, 22, 3, 648-659, (2010).
- [87] C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, et M. G. Kanatzidis, *J. Advanced Materials*, 22, 36, 3970-3980, (2010).
- [88] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, et B. O'Quinn, "Thermoelectrics Handbook: macro to nano", *CRC/Taylor & Francis*, 49.1-49.15 (2006).
- [89] D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin, S. R. Phillpot, *J. Applied Physics*, 93, 2, 793-818 (2003).
- [90] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn, *J. Nature*, 413, 597-602 (2001).
- [91] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, et B. E. LaForge, *J. Science*, 297, 5590, 2229 - 2232 (2002).
- [92] M. G. Kanatzidis, *J. Chemistry of Materials*, 22, 3, 648-659 (2010).
- [93] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, *J. Science*, 320, 34-638 (2008).
- [94] B. Lenoir, Ecole thématique de Thermoélectricité, *Juillet 2012, Ventron*.
- [95] T. Krishnakumar, R. Jayaprakash, M. Parthibavarman, A. R. Phani, V. N. Singh, and B. R. Mehta, *J. Materials Letters*, 63, 896-898 (2009).
- [96] E. Shen, C. Wang, E. Wang, Z. Kang, L. Gao, C. Hu, and L. Xu, *J. Materials Letters*, 58, 3761-3764 (2004).
- [97] J. Cui, A. Wang, N. L. Edleman, J. Ning, P. Lee, N.R. Armstrong, T.J. Marks, *J. Advanced Materials*, 13, 1476 (2001).
- [98] N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, W. Göpel, Fresenius, *J. Analytical Chemistry*, 365, 287-304 (1999).
- [99] J. F. Wagner, *J. Science* 300, 1245-1246 (2003).

- [100] R. E. Presley, C. L. Munsee, C. H. Park, D. Hong, J. F. Wager, D. A. Keszler, *J. Physics D* 37, 2810-2813 (2004).
- [101] M. Batzill, U. Diebold, *J. Surface Science*, 79, 47-154 (2005).
- [102] T. A. Miller, S. D. Bakrania, C. Perez, M. S. Wooldridge, *Center Functional Nanomaterials*, 1 (2006).
- [103] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *J. Sensors And Actuators B*, 3, 147-155 (1991).
- [104] N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. Seiyama, *J. Sensors And Actuators*, 4, 283-289 (1983).
- [105] C. Terrier, J. P. Chatelon, J. A. Roger, *J. Thin Solid Films* 295, 95-100 (1997).
- [106] Z. M. Jarzebski and J. P. Marton, *J. Electrochemical Society*, 123, 199-205 (1976).
- [107] C. Kilic, A. Zunger, *J. Physical Review and Letters*, 88, 095501 (2002).
- [108] K. G. Godinho, A. Walsh, G. W. Watson, *J. Physical Chemistry C*, 113, 439-448 (2009).
- [109] Z. R. Dai, Z. W. Pan, Z. L. Wang, *J. Advanced Functional Materials*, 13, 9-24 (2003).
- [110] D. F. Morgan and D. A. Wright, *J. Applied Physics*, 17, 337 (1966).
- [111] S. Luo, J. Fan, W. Liu, M. Zhang, Z. Song, C. Lin, X. Wu and P. Chu, *doi:10.1088/0957-4484/17/6/025, Nanotechnology* 17 1695–1699 (2006).
- [112] J. X. Wang, D. F. Liu, X. Q. Yan, H. J. Yuan, L. J. Ci, Z. P. Zhou, Y. Gao, L. Song, L. F. Liu, W. Y. Zhou, G. Wang, S. S. Xie, *J. Solid State Communications*, 130, 89-94 (2004).
- [113] O. Lupan, L. Chowa, G. Chai, H. Heinrich, S. Parka, A. Schulte, *J. Crystal Growth*, 311, 152-155 (2008).
- [114] B. Cheng, J. M. Russell, W. Shi, L. Zhang, and E. T. Samulski, *J. American Chemical Society*, 126, 5972-5973 (2004).
- [115] R. D. Sakhare, S. D. Khuspe, S. T. Navale, R. N. Mulik, M. A. Chougule, R. C. Pawar, C. S. Lee, S. Sen, V. B. Patil, *J. Alloys Compounds*, 563, 300-306 (2013).
- [116] M. M. Bagheri-Mohagheghi, N. Shahtahmasebi, M. R. Alinejad, A. Youssefi, M. Shokooh-Saremi, *J. Solid State Science*, 11, 233-239 (2009).
- [117] A. Tsunashima, H. Yoshimizu, K. Kokaira, S. Shimada, T. Matsushita, *J. Materials Science*, 21, 2731-2734 (1986).
- [118] T. Nutz, U. Felde, M. Haase, *J. Chemical Physics* 110, 12142–12150 (1999).
- [119] J. Zhang, L. Gao, *J. Materials Letters*. 58, 2730–2734 (2004).
- [120] V. Subramanian, W. W. Burke, H. Zhu,†and B. Wei, *J. Physical Chemistry C*, 112,

- 4550-4556 (2008).
- [121] H. Shiomi, C. Kakimoto and A. Nakahira, *J. Sol-Gel Science and Technology* 19, 759-763, (2000).
 - [122] K.C. Song, J.H. Kim, *J. Powder Technology* 107, 268–272 (2000).
 - [123] E. R. Leite, A. P. Maciel, I. T. Weber, P. N. Lisboa-Filho, E. C. O. Paiva-Santos, A. V. C. Andrade, C. A. Pakoscimas, Y. Maniette, and W. H. Schreiner, *J. Advanced Marterials*, 14, 905-907 (2002).
 - [124] J. Zhang and L. Gao, *J. Solid State Chemistry*, 177, 1425-1430 (2004).
 - [125] V. Senthilkumar, P. Vickraman, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja, *J. Materials Science : Mater Electron*, 21, 343-348 (2010).
 - [126] H. Bastami, E. Taheri-Nassaj, *J. Alloys Compounds*, 495, 121-125 (2010).
 - [127] M. Zhang, G. Sheng, J. Fu, T. An, X. Wang, X. Hu, *J. Applied Catalysis A: General* 260, 215-222 (2004).
 - [128] T. A. Ring, “Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis”, *Academic Press: San Diego, CA* (1996).
 - [129] A. E. Nielsen, “Kinetics of Precipitation”, *Pergamon Press: Oxford*, (1964).
 - [130] J. A. Dirksen, T. A. Ring, *J. Chemimal Engineering Science*, 46, 2389-2427 (1991).
 - [131] R. M. Tromp, J. B. Hannon, *J. Surface Review and Letters*, 9, 1565-1593 (2002).
 - [132] P. H. Karpinski, J. S. Wey, “Handbook of Industrial Crystallization”, 2nd ed.; *Myerson, A. S., Ed. Butterworth-Heinemann: Stoneham, MA* (2001).
 - [133] D. A. Blackadder, *J. Chemical Engineering, CE303* (1964).
 - [134] H. Furedi-Milhofer, *J. Pure And Applied Chemistry*, 53, 2041-2055 (1981).
 - [135] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, and C. J. O'Connor, *J. Chemical Reviews*, 104, 3893-3946 (2004).
 - [136] Y. Wang, C. Ma, X. Sun, H. Li, *J. Inorganic Chemistry Communications*. 5, 751-755 (2002).
 - [137] M. Ebelmen, *J. Annales de Chimie et de Physique*, 16, 129-166 (1846).
 - [138] W. Geffcken, E. Berger, *German Patent* 736, 411, May, 1939.
 - [139] D. L. Segal, *J. Non-Crystallin Solids, Sol.* 63, 183-191 (1984).
 - [140] J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel science Academic Press*, (1990).
 - [141] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Academic Press: London*, (1978).
 - [142] M. S. Tokumoto, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli. V. J. Briois, *J. Physical Chemistry B*, 107, 568-574 (2003).

-
- [143] M. P. Pechini, *U.S. Patent 3,330,697, July 11, (1967)*.
- [144] P. A. Lessing, *J. Ceramic Bulletin*, 68, 1002-1007 (1989).
- [145] C. Chiang, C. Y. Shei, S. F. Wu, Y. T. Huang, *J. Applied Physics Letters*, 58, 2435-2437 (1991).
- [146] L. Zhang, D. J. Xue, *J. Materials Science Letters*, 21, 1931-1933 (2002).
- [147] I. Saadeddin, H. S. Hilal, B. Pecquenard, J. Marcus, A. Mansouri, C. Labrugere, M. A. Subramanian, G. Campet, *J. Solid State Science*, 8, 7-13 (2006).
- [148] T. Tsubota, T. Ohno, N. Shiraishi, Y. Miyazaki, *J. Alloys Compounds*, 463, 288-293 (2008).
- [149] S. Yanagiya, N. V. Nong, J. Xu, M. Sonne, and N. Pryds, *J. Electronic Materials*, 40, 674-677 (2011).
- [150] T. Tsubota, S. Kobayashi, N. Murakmi, and T. Ohno, *J. Electronic Materials*, DOI: 10.1007/s11664-014-3227-x, (2014).
- [151] S. Yanagiya, N.V. Nong, M. Sonne and N. Pryds, *9th conference on Thermoelectrics, AIP Conf. Proc. 1449, 327-330; doi: 10.1063/1.4731563* (2012).
- [152] H. Bastami, E. Taheri-Nassaj, *J. Alloys Compounds*. 495, 121-125 (2010).
- [153] D. Chu, Y. P. Zeng, D. Jiang, Y. Masuda, *J. Sensors Actuators B: Chemical*, 137, 630-636 (2009).
- [154] A. C. Bose, D. Kalpana, P. Thangadurai, S. Ramasamy, *J. Power Sources*. 107, 138-141 (2002).
- [155] M. Zhang, T. An, X. Hu, C. Wang, G. Sheng, J. Fu, *J. Applied Catalysis A: General* 260, 215-222 (2004).
- [156] H. Jin, Y. Xu, G. Pang, W. Dong, Q. Wan, Y. Sun, S. Feng, *J. Materials. Chemistry. Physics*. 85, 58-62 (2004).
- [157] F. Seby, M. Potin-Gautier, E. Giffaut, O. F. X. Donard, *J. Geochimica Cosmochimica Acta* 65, p. 3053 (2001).
- [158] H. M. Rietveld, *J. Applied Crystallography*, 22, 151-152 (1967).
- [159] J. Rodriguez-Carvajal, *J. Physica B: Condensed Matter*, 192, 55-69 (1993).
- [160] <http://www.casaxps.com>.
- [161] T. Kimura, S. Inada, T. Yamaguchi, *J. Materials Science*, 24, 220-226 (1989).
- [162] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *J. Solid State Physics, Saunders College Publishing*, (1976).
- [163] R. Bachmann, F. J. DiSalvo, T. H. Gelaballe, R. L. Greene, R. E. Howard, C. N. King,

- H. C. Kirsch, K. Lee, R. E. Schwall, H. U. Thomas, and R. B. Zubeck, *Review of Scientific Instruments* 43, p. 205 (1972).
- [164] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott, *J. Applied Physics*, 32, 1679-1684 (1961).
- [165] G. J. McCarthy and J. M. Welton, *J. Powder Diffraction*, 4, 156 (1989).
- [166] R. D. Shannon, *J. Acta Crystallographica Section A*, 32, 751-767 (1976).
- [167] S. H. Ng, D. I. Dos Santos, S.Y. Chew, D. Wexler, J. Wang, S.X. Dou and H.K. Liu, *J. Electrochemistry Communications*, 9, 915-919 (2007).
- [168] F. Chen, X. Li, J. Wu, Q. Shen, J. M. Schoenung and L. Zhang, *J. Scripta Materialia* 68, 297-300 (2013).
- [169] G. E. S. Brito, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, N. Barelli, *J. Materials Science*, 12, 992-994 (1993).
- [170] J. Wu, F. Chen, J. M. Schoenung, L. Zhang, *J. Nano* (2013).
- [171] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, J. Chastain Edt., Perkin-Elmer Corp., Phys. Elec. Div., Octobre (1992).
- [172] M. Weidner, J. Brotz, A. Klein, *J. Thin Solid Films* (2013).
- [173] D. Dobler, S. Oswald, K. Wetzig, *J. Analytical Bioanalytical Chemistry*, 374, 646-649 (2002).
- [174] E. Arveux, S. Payan, M. Maglione, A. Klein, *J. Applied Surface. Science*, 256, 21, 6228 (2010).
- [175] Z. Zhu, J. Ma, C. Luan, Y. Lu, *J. Materials Research Bulletin*, 47, 253-256 (2012).
- [176] D.M. Rowe, CRC Handbook of thermoelectrics, (CRC, Boca Raton, FL, 1995), Chap. 7, 67-73.
- [177] F. W. Dynys, M. H. Berger, A. Sehirlioglu, *J. American Ceramic Society*, 1-8 (2011).
- [178] I. Saadeddin, H. S. hilal, B. Pecquenard, J. Marcus, A. Mansouri, C. Labrugene, M. A. Subbramanian, G. Campet, *J. Solid State Science*. 8, 7-13 (2006).
- [179] A. Gurlo, *J. Chemical Physics*, 7, 2041-2052 (2006).
- [180] M. Hübner, R.G. Pavelko, N. Barsan, U. Weimar, *J. Sensors And Actuators B*, 154, 264-269 (2011).
- [181] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikama and T. Seiyama, *J. Surface Science* 86, 335-334 (1979).
- [182] A. Tsunashima, H. Yoshimizu, K. Kokaira, S. Shimada, T. Matsushita, *J. Materials*

- Science*. 21, 2731-2734 (1986).
- [183] S. Fayette, D.S. Smith, A. Smith, C. Martin, *J. European Ceramic Society*, 20, 297-302 (2000).
- [184] A. T. Petit et P. L. Dulong, *J. Annales de chimie et de physique*, 10, 395–413 (1819).
- [185] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikama and T. Seiyama, *J. Surface Science* 86, 335-334 (1979).
- [186] Y. Mizikawa, S. Nakamura, *J. Oyo Buturi* 46, 580(1977).
- [187] S.C. Chang, *J. Vacuum Science of Technology*, 17, 366(1980).
- [188] K. Kishimoto and T. Koyanagi, *J. Applied Physics*, 92, 5, 5331 (2002).
- [189] K. Kishimoto, K. Yamamoto and T. Koyanagi, *J. Applied Physics*, 42, 501-508 (2003).
- [190] F. Euler, *J. Applied Physics*, 28 (1957).
- [191] E. D. Devyatкова and I. A. Smirnov, *Fiz. Tverd. Tela* 3 (1961) 2298 Translation: *Sov. Phys.-Solid State* 3, 1666 (1962).
- [192] J. L. Mi, X. B. Zhao, T. J. Zhu, J. P. Tu, *J. Applied Physics Letters*. 91, 172116–172118 (2007).
- [193] H. Li, X. Tang, Q. Zhang, C. Uher, *J. Applied Physics Letters*. 94, 102114–102116 (2009).
- [194] N. Wang, H. Chen, H. He, W. Norimatsu, M. Kusunoki and K. Kusunoki K. Koumoto, DOI: 10.1038/srep03449 (2013).
- [195] J. L. Lan, Y. Liu, Y. H. Lin, C. W. Nan, Q. Cai and X. Yang, DOI: 10.1038/srep07783, *Scientific Reports* (2015).
- [196] J. Wang, X. Ye, X. Yaer, B. Zhang, W. Ma and L. Miao, *J. Scripta Materialia* 99 25–28 (2015)
- [197] S. Bachir, C. Sandouly, J. Kossanyi, and J. C. Ronfarg-Haret, *J. Physics and Chemistry of Solids* 57, 1869–1879 (1996).
- [198] S. Bachir, K. Azuma, J. Kossanyi, P. Valat, and J. C. Ronfard-Haret, *J. Luminescence*. 75, 35–49 (1997).
- [199] S. A. M. Lima, F. A. Sigoli, M. R. Davolos, and M. Jafellicci, *J. Alloys and Compounds*. 344, 280–284 (2002).
- [200] M. Subramanian, P. Thakur, M. Tanemura, T. Hihara, V. Ganesan, T. Soga, K. H. Chae, R. Jayavel, and T. Jimbo, *J. Applied Physics*. 108, 053904 (2010).
- [201] A. A. Dakhel and M. Em-Hilo, *J. Applied Physics*. 107, 123905 (2010).

-
- [202] H. A. Wriedt, *J. Phase Equilibria*, **8**, 166-176, (1987).
- [203] International Centre for Diffraction Data, « *Fiche 04-004-4531* »
- [204] W. Lin, D. Chen, J. Zhang, Z. Lin, J. Huang, W. Li, *J. Crystal Growth & Design*, **9**, 4378–83 (2009).
- [205] P. Jood, R. J. Mehta, Y. Zhang, G. Peleckis, X. Wang, R. W. Siegel, *J. Nano Letters*, **11**, 4337–42 (2011).
- [206] W. H. Nam, Y. S. Lim, S. W. Choi, W. S. Seo, J. Y. Lee, *J. Materials Chemistry*. **22**, 14633 (2012).
- [207] D. Berardan, C. Byl, and N. Dragoe, *J. American Ceramic Society*. **93**, 2352–2358 (2010).
- [208] K. Shirouzu, T. Ohkusa, M. Hotta, N. Enomoto, and J. Hojo, *J. Ceramic Society of Japan*. **115**, 54–258 (2007).
- [209] T. Takaki, K. Kurosawa, H. Razavi, S. Sukenaga, N. Saito, K. Kaneko, K. Nakashima, and T. Hiraaki, *J. American Ceramic Society*. **93**, 3088–3091 (2010).
- [210] K. H. Kim, S. H. Shim, K. B. Shim, K. Niihara, and J. Hojo, *J. American Ceramic Society*. **88**, 628–632 (2005).
- [211] E. Guilmeau, A. Maignan, and C. Martin, *J. Electronic Materials*. **38**, 1104–1108 (2009).
- [212] R. Yoshida and Y. Yoshida, *J. Crystal Growth and Design*. **36**, 181 (1976).
- [213] L. L. Y. Chang and R. C. Kaldon *J. American Ceramic Society*. **59**, 275 (1976).
- [214] T. Hashemi, H. M. Al-allak, J. Illingsworth, A. W. Brinkman and J. Woods, *J. Materials Science Letters*. **9**, 776(1990).
- [215] F. Belliard, P. A. Connor and J. T. S. Irvine, *J. Solid State Ionics* **135**, 163(2000).
- [216] Kishimoto K, Tsukamoto M and Koyanagi T, *J. Applied Physics*. **92**, 5331(2002).
- [217] M. Parthibavarman, K. Vallalperuman, C. Sekar, G. Rajarajan, T. Logeswaran, *J. Vacuum* **86**, 1488-1493 (2012).
- [218] K. R.G. Karthik, B. P. Andreasson, C. Sun, S. S. Pramana, B. Varghese, C. H. Sow, N. Mathews, L. H. Wong, and S. G. Mhaisalkar, DOI: 10.1149/1.3505875, *J. Electrochemical and Solid-State Letters* 01/2011; **14**(1):K5.